



| | | |
|--|---|---|
|  <p>UFAL</p> | <p>UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS</p> <p>Instituto de Química e Biotecnologia</p> <p>Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia - PPGQB</p> |  <p>IQB</p> |
|--|---|---|

AMARO CARLOS DOS SANTOS

**AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE CARVÃO DE BAMBU NA REMEDIAÇÃO DE
ÁGUAS RESIDUÁRIAS DE PETRÓLEO**

Maceió

2013

AMARO CARLOS DOS SANTOS

**AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE CARVÃO DE BAMBU NA REMEDIAÇÃO DE
ÁGUAS RESIDUÁRIAS DE PETRÓLEO**

Tese de doutorado apresentada ao programa de Pós-graduação em Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas como parte da exigência para a obtenção do Título de Doutor em Ciências, área de concentração Físico-Química.

Orientador: Prof. Dr. Josealdo Tonholo

Orientadora: Prof^a Dr^a. Carmem Lúcia de Paiva e Silva Zanta

Maceió

2013

Catálogo na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico
Bibliotecária Responsável: Helena Cristina Pimentel do Vale

S237a Santos, Amaro Carlos dos.
Avaliação da eficiência de carvão de bambu na remediação de águas residuárias de petróleo / Amaro Carlos dos Santos. – 2013.
111 f. : il. tabs., graf.

Orientador: Josealdo Tonholo.
Co-Orientadora: Carmem Lúcia Zanta.
Tese (doutorado em Química e Biotecnologia) – Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Química e Biotecnologia. Maceió, 2013.

Bibliografia: f. 93-99.
Apêndice: f. 100-103.
Anexos: f. 104-111.

1. Águas residuais – Purificação. 2. Bambu – Carvão. 3. Efluentes – Tratamento. 4. Petróleo – Resíduos. I. Título.

CDU: 579

*Dedico este trabalho à minha esposa
Zenilda e aos meus filhos Ana Cecília
e Luiz Gustavo. Agradeço pelo apoio,
compreensão e paciência.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela sua Divina e Infinita bondade em me conceder a graça de atingir essa etapa de minha vida, apesar de todos os obstáculos e dificuldade surgidos durante essa caminhada;

Aos meus pais Cícero Antônio e Edith Alves (in memoriam) pelos ensinamentos da vida, bem como pela minha formação;

Ao meu orientador Prof. Dr. Josealdo Tonholo pela sua atenção, paciência, dedicação e principalmente, por acreditar na minha capacidade de concluir todo trabalho;

À minha orientadora Prof^a Dr^a Carmem Lúcia Zanta por todo auxílio a mim concedido, pelas sugestões, correções e por todo apoio;

Ao Prof. Nivaldo por toda sua contribuição nos momentos de dúvidas, que não foram poucas;

À Prof^a Dr^a Lúcia Rebouças por toda sua boa vontade em sanar dúvidas sobre a química orgânica e principalmente sobre cromatografia gasosa;

À Prof^a Janaína pelas análises de cromatografia gasosa;

A todos os professores e professoras pelos ensinamentos durante todo o curso, tornando possível a conclusão de todo trabalho;

Ao meu amigo Prof. Dr. Adelmo Lima Bastos que me incentivou a iniciar o curso no mestrado;

Ao meu amigo Prof. Dr. Amaro Cavalcante pelas suas preciosas orientações relativas à redação de desse trabalho, bem como, por todo incentivo;

Ao meu amigo Prof. Cícero Alexandre que teve papel fundamental nessa minha empreitada, desde o Mestrado;

À Prof^a Dr^a Iracilda pelos ensinamentos de estatística, que tanto ajudaram na discussão desse trabalho, mas, principalmente pela orientação na estruturação de todo o trabalho;

Ao Prof. Dr. Wagner Pimentel pela paciência, atenção e pelos ensinamentos de planejamento experimental que tanta utilidade teve na discussão dessa tese;

À amiga Sandra Rodrigues pela amizade, incentivo e troca de ideias;

À colega Lígia Toledo, da biblioteca do IMA, pelos artigos sobre bambu:

Ao colega Adilson pelas análises de infravermelho;

Ao colega Cantídio pelas análises de MEV;

Aos amigos Abel e Ginaldo Júnior pelas contribuições e amizade;

Ao colega Paulo Rogério pelas explicações de como aplicar as equações de pseudo primeira e segunda ordem;

Aos colegas do laboratório de eletroquímica Fabrícia, Leonardo, Erivaldo e Kelly pelo auxílio nas análises de UV-VIS;

Ao colega Aldir pela destilação do DMC com toda sua vontade de querer ajudar sempre;

À Rejane da secretaria pela sua paciência e preocupação em nos manter atualizados em relação à nossa documentação.

Aos colegas de trabalho que aceitaram permutar comigo o horário para que eu pudesse assistir aulas e seminários;

Enfim, a todas aquelas pessoas que de uma maneira ou de outra contribuiu com a realização de meu trabalho;

Ao CNPq, pelo apoio financeiro.

“Agradeçam ao Senhor por sua bondade,
e por suas grandes obras em favor dos homens...”

Sal 106 - 8

RESUMO

O efluente gerado na atividade da indústria petrolífera denominado “água produzida de petróleo”, é o mais incômodo no processo de exploração e produção desse hidrocarboneto, devido ao seu teor de contaminantes, bem como pelo alto volume, chegando a 250 milhões de barris por dia ou 40 bilhões de litros em todo mundo. Este trabalho teve como objetivo a remoção dos contaminantes dos efluentes do petróleo, no sentido de enquadrá-los na legislação ambiental vigente para descarte ou mesmo para reuso no próprio processo. Utilizou-se efluente sintético composto de óleo diesel, fenol, cloreto de sódio e água destilada. O método escolhido para remoção foi o de adsorção em leito fixo. Para isso, foi montada uma coluna de adsorção cilíndrica, a qual foi recheada com carvão de bambu sem pré-tratamento. Adotou-se um planejamento 2^3 completo com três parâmetros (concentração de adsorbato em solução, vazão e pH) e dois níveis (valores dos fatores). Foram conduzidas análises de infravermelho no carvão de bambu para identificação de grupos funcionais em sua superfície e análises de Demanda Química de Oxigênio (DQO) e UV-VIS de amostras de solução para avaliação da eficiência da remoção dos contaminantes. Foram efetuados estudos cinéticos de adsorção utilizando-se os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo segunda ordem e ao final montou-se um planejamento fatorial completo 2^3 . Os resultados revelaram uma eficiência bastante significativa em torno de 90% de remoção, quando os experimentos foram conduzidos em meio ácido. Dentre os modelos cinéticos estudados, o que melhor se ajustou foi o de pseudo-segunda ordem. Ao final chegou-se à conclusão que o carvão de bambu sem pré-tratamento pode ser utilizado como adsorvente, desde que haja um ajuste adequado do pH.

Palavras-chave: Águas residuais – Purificação. Bambu – Carvão. Efluentes – Tratamento. Petróleo – Resíduos.

ABSTRACT

The oil produced water is the effluent that requires more concern in the process of exploitation of hydrocarbon oil, due to its content of contaminants, as well as the high volume, reaching 250 million barrels per day, or 40 billion liters worldwide. This work aimed at the removal of contaminants from oil wastewater in order to fit them in environmental regulations for disposal or for reuse in the process. It was used the synthetic effluent consisting of diesel oil, phenol, sodium chloride and distilled water. The method selected for treatment was adsorption in fixed bed. For this was used a cylindrical adsorption column which was filled with bamboo charcoal without pretreatment. It was adopted a complete plan with 23 three parameters (adsorbate concentration in solution, flow rate and pH) and two levels (factor values). Analyzes of infrared spectroscopy were conducted bamboo charcoal for identification of functional groups on surface and analysis of Chemical Oxygen Demand (COD) and UV-VIS of sample solution for evaluating the efficiency of removal of contaminants. Kinetic studies were performed using adsorption models of pseudo-first-order and pseudo second order and the final assembled into a full factorial design 23. The results revealed a highly significant efficiency around 90 % removal when the experiments were conducted in acid medium. Among the kinetic models tested, the best fit was the pseudo-second order. At the end came to the conclusion that the bamboo charcoal without pre-treatment can be used as an adsorbent, provided that a proper adjustment of pH.

Keywords: Wastewater – Purification. Bamboo – Coal. Effluent –Treatment. Petroleum – Waste.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1 – Reservatório Esquemático de Óleo..... | 27 |
| Figura 2 – Movimento do contato óleo/água..... | 28 |
| Figura 3 – Estimativa global do volume de água produzida em milhões de barris por dia..... | 29 |
| Figura 4 – Aspectos produtivos x Aspectos sociais do Bambu e da Madeira..... | 37 |
| Figura 5 – Processo de sorção..... | 40 |
| Figura 6 – Etapas de fabricação do carvão de bambu..... | 49 |
| Figura 7 – Microscopia eletrônica de varredura de amostras de carvão de madeira lenhosa e de bambu..... | 51 |
| Figura 8 – Sistema de sorção..... | 53 |
| Figura 9 – Espectro de infravermelho do carvão de bambu..... | 57 |
| Figura 10 – Variação da DQO da solução em função do tempo de passagem da solução pela coluna de carvão. Concentração de fenol: 100 mg L ⁻¹ e vazão: 1,8 Lh ⁻¹ | 59 |
| Figura 11 - Dados da DQO da solução em função do tempo de passagem da solução pela coluna de carvão. Concentração de fenol: 20 mg L ⁻¹ ; Concentração de óleo diesel: 300 mg L ⁻¹ ; vazão: 0,8 Lh ⁻¹ ; pH = 3,5 Ensaio 1 Ensaio 1 do planejamento fatorial..... | 60 |
| Figura 12 – Dados da DQO da solução em função do tempo de passagem da solução pela coluna de carvão. Concentração de fenol: 100 mg L ⁻¹ ; Concentração de óleo diesel: 700 mg L ⁻¹ ; vazão: 0,8 Lh ⁻¹ . pH=3,5. Ensaio 2 do planejamento fatorial..... | 61 |

| | |
|--|----|
| Figura 13 – Dados da DQO da solução em função do tempo de passagem da solução pela coluna de carvão. Concentração de fenol: 20 mg L ⁻¹ ; Concentração de óleo diesel: 300 mg L ⁻¹ ; vazão: 1,8 Lh ⁻¹ , pH= 3,5. Ensaio 3 do planejamento fatorial..... | 62 |
| Figura 14 – Dados da DQO da solução em função do tempo de passagem da solução pela coluna de carvão. Concentração de fenol: 100 mg L ⁻¹ ; Concentração de óleo diesel: 700 mg L ⁻¹ ; vazão: 1,8 Lh ⁻¹ , pH = 3,5. Ensaio 4 do planejamento fatorial..... | 63 |
| Figura 15 – Dados da DQO da solução em função do tempo de passagem da solução pela coluna de carvão. Concentração de fenol: 20 mg L ⁻¹ ; Concentração de óleo diesel: 300 mg L ⁻¹ ; vazão: 0,8 Lh ⁻¹ , pH = 11,5. Ensaio 5 do planejamento fatorial..... | 64 |
| Figura 16 – Dados da DQO da solução em função do tempo de passagem da solução pela coluna de carvão. Concentração de fenol: 100 mg L ⁻¹ ; Concentração de óleo diesel: 700 mg L ⁻¹ ; vazão: 0,8 Lh ⁻¹ , pH = 11,5. Ensaio 6 do planejamento fatorial..... | 65 |
| Figura 17 – Dados da DQO da solução em função do tempo de passagem da solução pela coluna de carvão. Concentração de fenol: 20 mg L ⁻¹ ; Concentração de óleo diesel: 300 mg L ⁻¹ ; vazão: 1,8 Lh ⁻¹ , pH = 11,5. Ensaio 7 do planejamento fatorial..... | 66 |
| Figura 18 – Dados da DQO da solução em função do tempo de passagem da solução pela coluna de carvão. Concentração de fenol: 100 mg L ⁻¹ ; Concentração de óleo diesel: 700 mg L ⁻¹ ; vazão: 1,8 Lh ⁻¹ , pH = 11,5. Ensaio 8 do planejamento fatorial..... | 67 |
| Figura 19 – Espectro de UV-VIS para ensaio 3 do planejamento fatorial. A- tempo 0; e B- tempo = 210 min..... | 70 |
| Figura 20 – Espectro de UV-VIS para ensaio 4 do planejamento fatorial. A- tempo 0; e B- tempo = 280 min..... | 71 |

| | |
|--|----|
| Figura 21 – Espectro de UV-VIS para ensaio 6 do planejamento fatorial. A- tempo 0; e B- tempo = 180 min..... | 72 |
| Figura 22 – Espectro de UV-VIS para ensaio 8 do planejamento fatorial. A- tempo 0; e B- tempo = 240 min..... | 73 |
| Figura 23 – Dados cinéticos para ensaio 1 do planejamento fatorial..... | 75 |
| Figura 24 – Dados cinéticos para ensaio 2 do planejamento fatorial..... | 76 |
| Figura 25 – Dados cinéticos para ensaio 3 do planejamento fatorial..... | 77 |
| Figura 26 – Dados cinéticos para ensaio 4 do planejamento fatorial..... | 78 |
| Figura 27 – Curva cinética linearizada de pseudo primeira ordem para ensaio 1 do planejamento fatorial..... | 80 |
| Figura 28 – Curva cinética linearizada de pseudo primeira ordem para ensaio 2 do planejamento fatorial..... | 81 |
| Figura 29 – Curva cinética linearizada de pseudo primeira ordem para ensaio 3 do planejamento fatorial..... | 82 |
| Figura 30 – Curva cinética linearizada de pseudo primeira ordem para ensaio 4 do planejamento fatorial..... | 83 |
| Figura 31 – Curva cinética linearizada de pseudo segunda ordem para ensaio 1 do planejamento fatorial..... | 84 |
| Figura 32 – Curva cinética linearizada de pseudo segunda ordem para ensaio 2 do planejamento fatorial..... | 85 |
| Figura 33 – Curva cinética linearizada de pseudo segunda ordem para ensaio 3 do planejamento fatorial..... | 86 |
| Figura 34 – Curva cinética linearizada de pseudo segunda ordem para ensaio 4 do planejamento fatorial..... | 87 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 1 – Concentração de cátions e ânions presentes em águas naturais e de produção (g L^{-1})..... | 23 |
| Tabela 2 – Valores máximo e mínimo dos fatores utilizados no planejamento..... | 54 |
| Tabela 3 – Matriz de planejamento fatorial 2^3 completo..... | 54 |
| Tabela 4 – Teste de solubilidade do óleo diesel..... | 58 |
| Tabela 5 – Dados da DQO da solução em função do tempo de passagem da solução pela coluna de carvão. Concentração de fenol: 20 mg L^{-1} ; Concentração de óleo diesel: 300 mg L^{-1} ; vazão: $0,8 \text{ Lh}^{-1}$; pH = 3,5 Ensaio 1 do planejamento fatorial..... | 60 |
| Tabela 6 – Dados da DQO da solução em função do tempo de passagem da solução pela coluna de carvão. Concentração de fenol: 100 mg L^{-1} ; Concentração de óleo diesel: 700 mg L^{-1} ; vazão: $0,8 \text{ Lh}^{-1}$. pH=3,5. Ensaio 2 do planejamento fatorial..... | 61 |
| Tabela 7 – Dados da DQO da solução em função do tempo de passagem da solução pela coluna de carvão. Concentração de fenol: 20 mg L^{-1} ; Concentração de óleo diesel: 300 mg L^{-1} ; vazão: $1,8 \text{ Lh}^{-1}$, pH= 3,5. Ensaio 3 do planejamento fatorial..... | 62 |
| Tabela 8 – Dados da DQO da solução em função do tempo de passagem da solução pela coluna de carvão. Concentração de fenol: 100 mg L^{-1} ; Concentração de óleo diesel: 700 mg L^{-1} ; vazão: $1,8 \text{ Lh}^{-1}$, pH = 3,5. Ensaio 4 do planejamento fatorial..... | 63 |
| Tabela 9 – Dados da DQO da solução em função do tempo de passagem da solução pela coluna de carvão. Concentração de fenol: 20 mg L^{-1} ; Concentração de óleo diesel: 300 mg L^{-1} ; vazão: $0,8 \text{ Lh}^{-1}$, pH = 11,5. Ensaio 5 do planejamento fatorial..... | 64 |

| | |
|--|----|
| Tabela 10 – Dados da DQO da solução em função do tempo de passagem da solução pela coluna de carvão. Concentração de fenol: 100 mg L ⁻¹ ; Concentração de óleo diesel: 700 mg L ⁻¹ ; vazão: 0,8 Lh ⁻¹ , pH = 11,5. Ensaio 6 do planejamento fatorial..... | 65 |
| Tabela 11 – Dados da DQO da solução em função do tempo de passagem da solução pela coluna de carvão. Concentração de fenol: 20 mg L ⁻¹ ; Concentração de óleo diesel: 300 mg L ⁻¹ ; vazão: 1,8 Lh ⁻¹ , pH = 11,5. Ensaio 7 do planejamento fatorial..... | 66 |
| Tabela 12 – Dados da DQO da solução em função do tempo de passagem da solução pela coluna de carvão. Concentração de fenol: 100 mg L ⁻¹ ; Concentração de óleo diesel: 700 mg L ⁻¹ ; vazão: 1,8 Lh ⁻¹ , pH = 11,5. Ensaio 8 do planejamento fatorial..... | 67 |
| Tabela 13– Capacidade de sorção em função das condições experimentais..... | 69 |
| Tabela 14 – Dados do ensaio 1 do planejamento fatorial..... | 75 |
| Tabela 15 – Dados do ensaio 2 do planejamento fatorial..... | 76 |
| Tabela 16 – Dados do ensaio 3 do planejamento fatorial..... | 77 |
| Tabela 17 – Dados do ensaio 4 do planejamento fatorial..... | 78 |
| Tabela 18 – Logaritmo Neperiano da diferença entre a quantidade de óleo diesel e fenol adsorvidos no equilíbrio e a quantidade adsorvida em cada tempo para o ensaio 1 do planejamento fatorial..... | 80 |
| Tabela 19 – Logaritmo Neperiano da diferença entre a quantidade de óleo diesel e fenol adsorvidos no equilíbrio e a quantidade adsorvida em cada tempo para o ensaio 2 do planejamento fatorial..... | 81 |
| Tabela 20 – Logaritmo Neperiano da diferença entre a quantidade de óleo diesel e fenol adsorvidos no equilíbrio e a quantidade adsorvida em cada tempo para o ensaio 3 do planejamento fatorial..... | 82 |

| | |
|--|----|
| Tabela 21 – Logaritmo Neperiano da diferença entre a quantidade de óleo diesel e fenol adsorvidos no equilíbrio e a quantidade adsorvida em cada tempo para o ensaio 4 do planejamento fatorial..... | 83 |
| Tabela 22 – Tempo de adsorção por massa de óleo diesel e fenol adsorvidos para o ensaio 1 do planejamento fatorial..... | 84 |
| Tabela 23 – Tempo de adsorção por massa de óleo diesel e fenol adsorvidos para o ensaio 2 do planejamento fatorial..... | 85 |
| Tabela 24 – Tempo de adsorção por massa de óleo diesel e fenol adsorvidos para o ensaio 3 do planejamento fatorial..... | 86 |
| Tabela 25 – Tempo de adsorção por massa de óleo diesel e fenol adsorvidos para o ensaio 4 do planejamento fatorial..... | 87 |
| Tabela 26 – Comparação entre os valores de q_e experimental e q_e calculado para equações de pseudo – primeira ordem e pseudo – segunda ordem..... | 88 |
| Tabela 27 – Coeficientes de contrastes para um planejamento fatorial 2^3 completo. A última coluna refere-se aos resultados de remoção máxima obtida em cada ensaio..... | 89 |
| Tabela 28 – Valores dos efeitos com seus respectivos erros..... | 90 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

| | |
|-------------------|--|
| pH | potencial hidrogeniônico |
| mgL ⁻¹ | miligrama por litro |
| TSD | total de sólidos dissolvidos |
| BTEX | benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno |
| HPA | hidrocarbonetos policíclicos aromáticos |
| G | grama |
| MEV | microscopia eletrônica por varredura |
| EDX | espectroscopia de dispersão de raios X |
| DQO | demanda química de oxigênio |
| UV – VIS | ultra violeta – visível |
| M | molL ⁻¹ |
| L | litro |
| Lh ⁻¹ | litro por hora |
| Nm | nanômetro |
| E3AT0 | Ensaio 3 antes da passagem através da coluna no tempo 0 |
| E3DT0 | Ensaio 3 depois da passagem através da coluna no tempo 0 |
| E3AT4 | Ensaio 3 antes da passagem através da coluna no tempo 4 |
| E3DT4 | Ensaio 3 depois da passagem através da coluna no tempo 4 |
| E4AT0 | Ensaio 4 antes da passagem através da coluna no tempo 0 |
| E4DT0 | Ensaio 4 depois da passagem através da coluna no tempo 0 |
| E4AT5 | Ensaio 4 antes da passagem através da coluna no tempo 5 |
| E4DT5 | Ensaio 4 depois da passagem através da coluna no tempo 5 |
| E6AT0 | Ensaio 6 antes da passagem através da coluna no tempo 0 |
| E6DT0 | Ensaio 6 depois da passagem através da coluna no tempo 0 |
| E6AT2 | Ensaio 6 antes da passagem através da coluna no tempo 2 |

| | |
|-----------|--|
| E6DT2 | Ensaio 6 depois da passagem através da coluna no tempo 2 |
| E8AT0 | Ensaio 8 antes da passagem através da coluna no tempo 0 |
| E8DT0 | Ensaio 8 depois da passagem através da coluna no tempo 0 |
| E8AT5 | Ensaio 8 antes da passagem através da coluna no tempo 5 |
| E8DT5 | Ensaio 8 depois da passagem através da coluna no tempo 5 |
| q_i | massa inicial de soluto na solução |
| q_f | massa final de soluto na solução |
| m_{ads} | massa de adsorvente |
| q_t | massa adsorvida por massa de adsorvente em cada tempo |
| \ln | logaritmo neperiano |
| k_1 | constante de pseudo – primeira ordem |
| k_2 | constante de pseudo – segunda ordem |

SUMÁRIO

| | | |
|------------|---|----|
| 1 | INTRODUÇÃO | 21 |
| 2 | REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 22 |
| 2.1 | Petróleo | 22 |
| 2.1.1 | Geração..... | 22 |
| 2.1.2 | Produção..... | 24 |
| 2.2 | Água produzida de petróleo | 26 |
| 2.2.1 | Definição..... | 26 |
| 2.2.2 | Composição da água produzida..... | 29 |
| 2.2.3 | Tratamentos..... | 31 |
| 2.3 | Bambu | 34 |
| 2.3.1 | Classificação botânica..... | 34 |
| 2.3.2 | Formas de utilização do bambu..... | 35 |
| 2.3.3 | Aspectos Socioeconômicos..... | 36 |
| 2.4 | Revisão de patentes | 38 |
| 2.5 | O processo de sorção | 39 |
| 2.5.1 | Absorção..... | 40 |
| 2.5.2 | Adsorção..... | 41 |
| 2.5.3 | Isotermas de adsorção..... | 43 |
| 2.5.3 | Isoterma de Langmuir..... | 43 |
| 2.5.3.2 | Isoterma de Freundlich..... | 44 |

| | | |
|------------|---|-----------|
| 2.5.4 | Adsorção como método de remoção..... | 44 |
| 3 | MATERIAIS E MÉTODOS..... | 47 |
| 3.1 | Reagentes, equipamentos e reator de sorção..... | 47 |
| 3.1.1 | Reagentes utilizados..... | 47 |
| 3.1.2 | Equipamentos..... | 47 |
| 3.1.3 | Reator de sorção..... | 48 |
| 3.2 | Procedimento Experimental..... | 48 |
| 3.2.1 | O carvão de bambu..... | 48 |
| 3.2.1.1 | Processo de fabricação..... | 48 |
| 3.2.1.2 | Microscopia Eletrônica de Varredura e Dispersão de Raios X..... | 49 |
| 3.3 | Metodologia..... | 52 |
| 3.4 | Estudos preliminares..... | 55 |
| 3.5 | Estudos para avaliação do tratamento do efluente sintético..... | 55 |
| 3.6 | Identificação de grupos funcionais na superfície do carvão..... | 56 |
| 4 | RESULTADOS E DISCUSSÕES..... | 57 |
| 4.1 | Identificação de grupos funcionais na superfície do carvão de Bambu..... | 57 |
| 4.2 | Estudos preliminares..... | 57 |
| 4.2.1 | Os testes com o cloreto..... | 57 |
| 4.2.2 | Teste de solubilidade de óleo diesel em água..... | 58 |
| 4.2.3 | Testes para avaliação da adsorção de fenol..... | 59 |

| | | |
|------------|--|------------|
| 4.3 | Investigação da capacidade de adsorção de fenol e óleo diesel em carvão de bambu..... | 60 |
| 4.4 | Cinética de sorção..... | 74 |
| 4.5 | Curva de resposta..... | 88 |
| 5 | CONSIDERAÇÕES FINAIS..... | 91 |
| 5.1 | Conclusões..... | 91 |
| 5.2 | Sugestões para novas pesquisas..... | 91 |
| 5.3 | Oportunidades de negócios a serem gerados..... | 92 |
| | REFERÊNCIAS..... | 93 |
| | APÊNDICES..... | 100 |
| | ANEXO..... | 104 |

ESTRUTURA DA TESE

O trabalho foi dividido em sete partes:

A primeira parte consiste na introdução, onde apresenta-se o problema a ser estudado e destaca-se assuntos ligados à pesquisa, como, a importância da água, sua escassez, e a necessidade de preservar sua qualidade promovendo o tratamento dos efluentes descartados em corpos d'água;

Na segunda parte apresenta-se os objetivos gerais e específicos deste trabalho;

Na terceira parte a revisão bibliográfica versa sobre temas como: petróleo, água produzida, adsorção e sobre o bambu, sua classificação botânica, sua importância e seu carvão;

A metodologia, as soluções utilizadas, os reagentes e os equipamentos de análises são tratados na quarta parte, intitulada materiais e métodos;

A quinta parte intitulada resultados e discussões trata dos resultados obtidos após os ensaios mostrados através de gráficos e tabelas com suas discussões estudos cinéticos e estatísticos e comparação com trabalhos anteriores que tratam do mesmo tema;

Na sexta parte foram abordadas as conclusões obtidas a partir dos resultados e discussões da pesquisa e feitas sugestões para novas pesquisas na mesma linha de trabalho;

Finalmente na sétima parte são apresentadas as referências bibliográficas em que foram fundamentados os estudos.

1 INTRODUÇÃO

A água é um recurso natural de fundamental importância para a sobrevivência humana, como também de toda vida animal. São várias as maneiras de uso da água pelo homem além do consumo, tais como: higiene, transporte, irrigação na agricultura, lazer, na indústria, entre outros. Estudos mostram a redução crescente da disponibilidade de água para as espécies, tanto por conta do aumento da população mundial, como pelo desperdício, mas, principalmente pela poluição ambiental. Daí, a grande preocupação da comunidade, refletida no grande número de pesquisas visando a preservação, bem como, na recuperação de águas já poluídas. Podemos notar que uma das principais causas de poluição dos mananciais é a indústria.

Com o aumento da população mundial a partir de 1950, devido principalmente ao aumento da expectativa de vida com a consequente diminuição da taxa de mortalidade, ocorreu uma forte migração populacional em direção aos centros urbanos, United Nations Population Fund (2007). Com isso houve um aumento da demanda por bens e serviços.

Todo esse processo ocasionou uma aceleração no setor industrial para suprir as necessidades frente a esse incremento da população. A evolução do setor industrial logo gerou um problema: a disposição final dos resíduos gerados nas indústrias de maneira economicamente viável e sem agredir o meio ambiente.

Podemos observar nos dias atuais uma preocupação crescente em relação à preservação ambiental. Isso se reflete em uma legislação cada vez rígida quando se trata de disposição de resíduos. Um exemplo emblemático é o efluente gerado na indústria de petróleo, denominado “água produzida”, motivo de nosso estudo.

O nosso trabalho trata da possibilidade do uso do carvão de bambu de modo eficiente na remediação de águas residuárias da indústria petrolífera, através do processo de sorção.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Petróleo

2.1.1 Geração

São várias as teorias propostas pelos estudiosos com relação à formação inicial do petróleo. Uma teoria bastante aceita pelos cientistas é que o petróleo foi formado a partir da deposição de matéria orgânica na superfície terrestre em ambiente de mares e lagos, ao longo de milhões de anos, formando camadas e submetidas a altas pressões e temperatura, à medida que novas camadas iam sendo depositadas. Nesse processo ocorre tanto a presença de matéria orgânica, como inorgânica, as quais junto com alguma matéria orgânica sofreram alguma desintegração e eventualmente formaram rochas, ficando boa parte da matéria orgânica não transformada em rocha, como responsável pela formação do petróleo (SKINNER, 1981).

Um ambiente geológico marinho ou lacustre, em que tenha havido intensa deposição de matéria orgânica, associada com posterior soterramento, e condições físico-químicas apropriadas tende a reunir as condições necessárias para o aparecimento do petróleo nas rochas matrizes.

O petróleo gerado migra então para rochas permeáveis adjacentes, que trapeadas estruturalmente por rochas impermeáveis, resultam em acumulações nas rochas reservatório. De um modo geral em um reservatório de petróleo coexistem três fluidos: gás, óleo e água (FONSECA, 1999).

Em rochas porosas sedimentares, a água ocupa todos os espaços, exceto àqueles ocupados por óleo, gás ou betume. A água contida entre os grãos é denominada água intersticial. À medida que ocorre a migração da água subterrânea, a composição de sais nessas águas modifica-se. A tabela 1 nos mostra os íons mais importantes contidos na água do mar, água de rio, água intersticial de sedimento lamoso e água de formação em campo de petróleo nos EUA.

Tabela 1 - Concentração de cátions e ânions presentes em águas naturais e de produção (gL⁻¹).

| | Água de rio | Água de mar | Água intersticial – Lama ^a | | Água de campos de óleo ^b | |
|-------------------------------|--------------|-------------|---------------------------------------|-------------|-------------------------------------|------------|
| | | | 9,5m | 335m | 1570m | 1814m |
| Cátions | | | | | | |
| Na ⁺ | 0,006 | 10,8 | 10,5 | 7,8 | 53,9 | 57,0 |
| K ⁺ | 0,002 | 0,4 | 0,4 | 0,3 | - | - |
| Mg ²⁺ | 0,004 | 1,3 | 1,3 | 0,4 | 2,1 | 2,2 |
| Ca ²⁺ | 0,015 | 0,4 | 0,4 | 2,7 | 15,0 | 18,0 |
| Ânions | | | | | | |
| Cl ⁻ | 0,008 | 19,4 | 19,6 | 23,4 | 115,9 | 126,0 |
| SO ₄ ²⁻ | 0,011 | 2,7 | 2,8 | 2,8 | 0,1 | 0,07 |
| HCO ₃ ⁻ | 0,059 | 1,4 | 0,1 | 0,05 | 0,05 | 0,06 |
| Total | 0,105 | 36,4 | 35,1 | 37,4 | 187 | 203 |

Fonte: Hunt (1995).

Notas: a: Água intersticial de sedimento lama carbonática de perfuração em águas profundas nas Filipinas. Profundidade do sedimento abaixo do sedimento marinho.

b: Sedimento arenoso de formação Tonkawa e Morrow (Texas e Oklahoma).

Nota-se que ocorrem concentrações mais elevadas de sódio, cálcio, magnésio e cloretos, nas águas dos campos de petróleo (HUNT, 1995).

As águas subterrâneas se dividem em três grandes grupos de acordo com sua formação:

- **Águas meteóricas:** são aquelas que cumprem o ciclo hidrogeológico, encontram-se na superfície, movendo-se também para regiões subterrâneas, através de solos permeáveis. Essas águas possuem alta concentração de sódio, bicarbonato e sulfato e geralmente menos que 10.000 mg/L de total de sólidos dissolvidos (TSD);

- **Águas conatas:** são águas que existem em acumulação fóssil e que não tiveram contato com a atmosfera desde a sua acumulação. Essas águas também

são conhecidas como água de formação e sua composição química difere da água do mar, devido a modificações químicas e migrações ocorridas após o soterramento. Elas possuem alta concentração de cloretos e cálcio e normalmente contém mais de 100.000 mg/L de TSD;

- **Águas juvenis:** são aquelas que vêm do interior da terra, mas não são bem identificadas, pois, podem ser águas meteóricas recicladas (HUNT, 1995).

Conforme citado anteriormente, na composição da água produzida ocorre a presença, tanto de substâncias orgânicas como inorgânicas. Entre as substâncias inorgânicas estão os cátions Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Fe^{2+} e os ânions Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , HCO_3^- , como também traços de metais (inclusive metais pesados), como cádmio, cromo, chumbo, mercúrio, níquel, prata e zinco. Foram observadas também, a presença de traços de íons de materiais radioativos como: K^{40} , U^{238} , Th^{232} , Ra^{226} e Ra^{228} . Incrustações radioativas podem se formar quando o Ra^{226} co-precipita os cátions Ca^{2+} , Ba^{2+} e Sr^{2+} quando em presença de SO_4^{2-} e CO_3^{2-} (SILVA NETO, 2010).

Entre as substâncias orgânicas podemos encontrar os hidrocarbonetos voláteis (BTEX: benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno), representando a classe majoritária, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA), representando uma classe importante devido à sua toxicidade e por apresentar compostos com potencial carcinogênicos, além de fenóis e ácidos carboxílicos (GABARDO, 2007).

2.1.2 Produção

Observamos nos dias atuais, o aumento acelerado do parque industrial em todo mundo, em decorrência do aumento da demanda, por conta do aumento populacional. Como consequência faz-se necessário um incremento na matriz energética para fazer face a toda essa nova situação. Nesse contexto, o petróleo aparece como uma das principais fontes na geração de energia. Para se ter uma ideia, ocorrerá um aumento na necessidade de petróleo de 47%, no período de 2003 a 2030, partindo de 80 milhões de barris/dia em 2003 para 98 milhões em 2015 e finalmente para 118 milhões de barris/dia em 2030 (GABARDO, 2007).

O petróleo apesar de ter sido descoberto desde os tempos antigos, só começou a ser explorado no século XX, por conta da alta demanda por energia em decorrência da expansão da economia mundial (HUNT, 1995).

O anexo A apresenta o cenário mundial com relação às reservas de petróleo provadas com seus respectivos anos em que os dados foram levantados.

Podemos observar através do anexo A que o Oriente Médio e a África detêm juntas cerca de 70% das reservas de petróleo provadas do mundo. O Brasil apesar de ter uma participação pequena nesse cenário (cerca de 1%), conseguiu sua autossuficiência em 2006, quando a Petrobras completou 50 anos. Desse montante de petróleo brasileiro 89% encontram-se no mar e 11% em terra (GABARDO, 2007).

No princípio os poços eram perfurados rusticamente, a partir de exsudações naturais que ocorriam em diversos locais. Não se sabe ao certo a partir de quando técnicas geoquímicas, que é a aplicação dos princípios químicos, para os estudos da origem, migração, acumulação, e alteração do petróleo começaram a ser empregadas (GABARDO, 2007). A partir de um certo momento, por conta da descoberta dos grandes reservatórios de óleo no leste do Texas, geólogos e perfuradores começaram a pensar que achar óleo requeria um conhecimento detalhado de várias ciências da terra: sedimentologia, estratigrafia, paleontologia geoquímica, mineralogia, petrologia, geomorfologia e geologia histórica (HUNT, 1995).

No Brasil o petróleo começou inicialmente a ser explorado em Lobato na Bahia em 1939, após quase um século depois que as perfurações foram iniciadas nos Estados Unidos.

2.2 Água produzida de petróleo

2.2.1 Definição

“Água produzida de petróleo” é a denominação para o efluente gerado durante todo o processo de extração, produção e processamento na indústria petrolífera.

Durante todo o processo de produção do petróleo, desde sua extração até o produto final, o volume de água produzida aumenta a cada etapa. Para se ter uma ideia, durante a vida econômica de um campo petrolífero em produção, o volume de água pode ser maior que dez vezes o volume de hidrocarbonetos produzido (GABARDO, 2007), tendo em vista que este efluente tanto participa da própria formação do petróleo, como das etapas subsequentes de todo o processo. Daí, a justificativa de seu volume excessivo, sem contar sua composição complexa e altamente prejudicial aos diversos seres vivos.

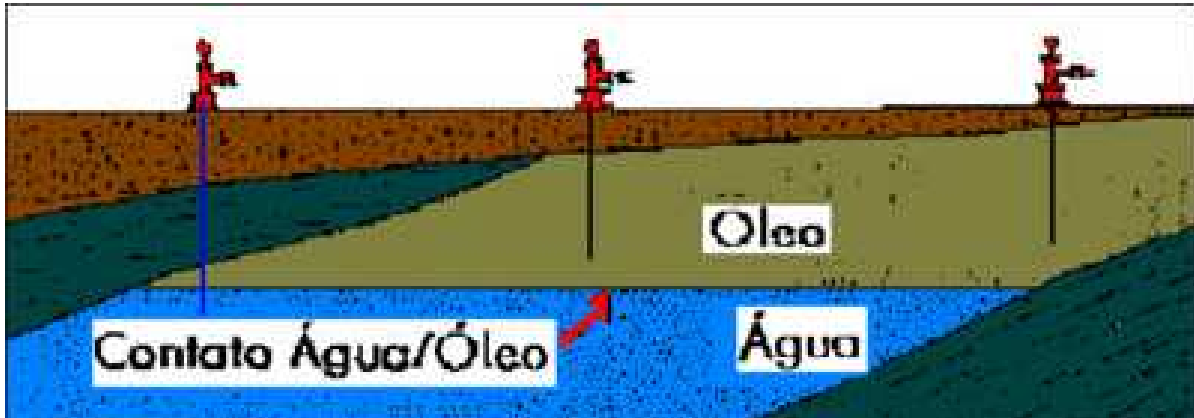
A água produzida é o mais importante resíduo gerado na indústria de petróleo e sua disposição é um desafio constante, tanto pelo alto volume formado, como pela sua composição complexa e ao mesmo tempo agressiva ao meio ambiente.

Geralmente possui partículas em suspensão, alta salinidade, produtos químicos adicionados nos diversos processos de exploração e produção, sólidos suspensos, sólidos dissolvidos (componentes inorgânicos), como também substâncias orgânicas dissolvidas resultantes de longos períodos geológicos que água e compostos orgânicos mantiveram-se em contato propiciando a solubilidade dessas substâncias e por vezes alguma radioatividade (VEGUERIA; GODOY; MIEKELEY, 2002).

A água produzida é parte inerente à formação do próprio petróleo e está relacionada com as condições ambientais existentes durante a gênese deste óleo.

Durante milhares de anos o petróleo se concentra, segregando-se da água, mas mantendo muitas vezes contato com os aquíferos, conforme é representado na figura 1 (FONSECA, 1999).

Figura 1 – Reservatório Esquemático de Óleo

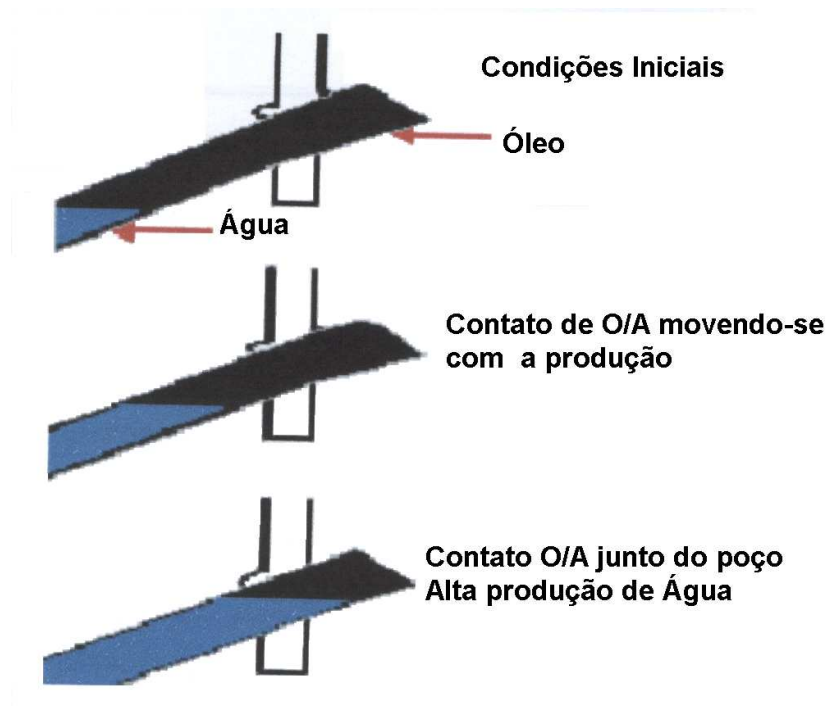


Fonte: PETROBRAS/E&P-SEAL/GERET.

A água motivo de nosso estudo pode ser a existente no reservatório de óleo desde a sua formação, a que chamamos água conata, ou a sua mistura com a água subterrânea que pode estar sendo utilizada em processos de recuperação secundária denominada água de injeção (ENDEAN; SHELTON, 1991).

Os poços são perfurados com base em estudos da estrutura geológica, de modo que a quantidade de água produzida a princípio seja a menor possível. Em virtude da produção, pode ocorrer o movimento do contato óleo/água (O/A) inicialmente existente no reservatório. A água começa a alcançar os poços produtores. Daí, o aumento do percentual de água nos poços produtores aumenta a medida que os mesmos tornam-se maduros. A figura 2 ilustra o movimento da interface O/A (óleo/água).

Figura 2 – Movimento do contato óleo/água

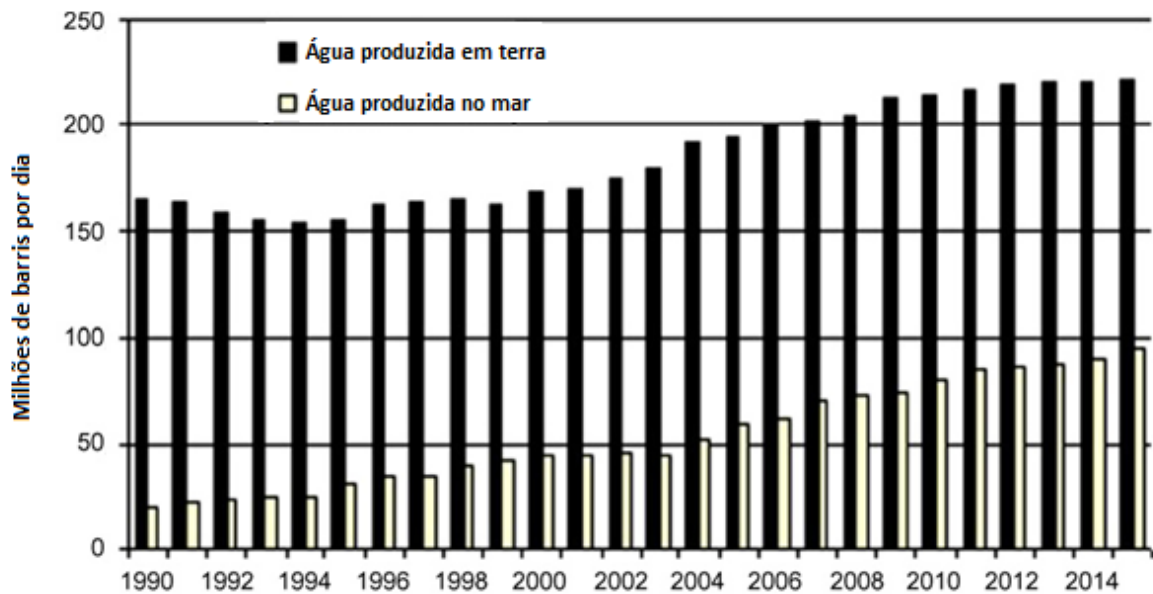


Fonte: ETROBRAS/E&P-SEAL/GERET.

Estima-se que a produção mundial de água produzida seja de cerca de 250 milhões de barris por dia (em torno de 40 bilhões de litros), para uma produção de petróleo de cerca de 80 milhões de barris por dia (AHMADUN et al., 2009).

A figura 3 ilustra uma estimativa global do volume de água produzida tanto em terra (onshore), como no mar (offshore), desde 1990 com uma previsão até 2015.

Figura 3 – Estimativa global do volume de água produzida em milhões de barris por dia



Fonte: Adaptado de Ferro e Smith (2007).

2.2.2 Composição da água produzida

A água produzida de petróleo possui composição muito variável, tendo forte dependência da geologia das diferentes estruturas das quais essa água é originada. Essa mudança ocorre durante toda a vida de um campo, ocasionando variação de composição de um poço para outro, e até em um mesmo poço, devido à mistura de águas originadas de diferentes reservatórios. Normalmente é composta de substâncias orgânicas e inorgânicas, como também produtos de corrosão, bactérias e grãos de rochas de formação, além de óleos e gases dissolvidos (FONSECA, 1999).

A água produzida de petróleo possui características físicas e químicas que dependem de fatores como: formação geológica, o tempo de vida do reservatório, a localização geológica do campo, como também de hidrocarbonetos produzidos (SILVA NETO, 2010).

Os componentes da água de produção se originam de várias fontes como: o próprio reservatório, a água do mar injetada, substâncias químicas utilizadas no processo de extração e produção do petróleo tais como inibidores de corrosão,

desemulsificantes, sequestrante de H_2S , etc. É muito importante o conhecimento da composição química da água produzida, pois, dessa forma se define melhor o tratamento mais adequado, bem como, o melhor ambiente para o descarte. Podemos encontrar tanto substâncias orgânicas como inorgânicas, e na hora do descarte devemos ter em vista a presença de substâncias voláteis, substâncias mais e menos solúveis e também a alta diluição quando descartada no mar. Alguns hidrocarbonetos aromáticos e hidrocarbonetos alifáticos de baixo peso molecular contidos na água produzida se diluem rapidamente quando descartados no mar. Já os de alto peso molecular podem se depositar no fundo, após se associarem à substâncias em suspensão (PATIN, 1999). Segundo normas da Petrobras e normas ambientais nacionais, não é permitido a diluição das águas geradas em seus processos para fins de descarte (SANTOS, 2006). Some-se a isso, o fato de que as leis ambientais tornam-se mais restritivas a cada dia, no sentido de preservar os corpos d'água, destino provável desse tipo de resíduo, algumas vezes até por acidente. Assim, é perfeitamente justificável a preocupação da comunidade científica no sentido da preservação de nossos mananciais de água doce, já que 97% do total de água contida no planeta constitui-se de água salgada, enquanto a água doce representa apenas 3% do volume total, sendo a maior parte congelada nos polos, restando apenas 0,6% em forma de água doce disponível e apropriada para consumo humano. Porém, destes 0,6%, 97% correspondem a águas subterrâneas e somente 3% apresentando-se na forma de água superficial nos lagos e rios (VICTORINO, 2007).

Vários são os pesquisadores que vêm ao longo dos anos trabalhando no sentido de reduzir o impacto causado ao meio ambiente no momento do descarte. Porém, são muitas as dificuldades encontradas, a começar pelo seu alto volume, conforme já citado anteriormente, além de sua composição formada pelas mais variadas substâncias orgânicas e inorgânicas, como também de sua alta salinidade, entre outras. Temos que ter em mente, além disso, o destino final desse efluente tratado. Se reinjetado em poços desativados, se descartados em rios ou mesmo no mar.

2.2.3 Tratamentos

Vários métodos de tratamento têm sido utilizados. Segundo Oliveira, R. C. G e Oliveira, M. C. K. (2000), o método escolhido depende dos compostos contidos no efluente, podendo ser dispersos ou dissolvidos. Para compostos dispersos, que ocorrem a partir de processos de separação na indústria de petróleo, que muitas vezes não são eficientes na dispersão de emulsões estáveis, os processos mais utilizados são: vasos gravitacionais, sistemas de filtração em meio granular, a flotação por gás induzido ou dissolvido, como também a centrifugação combinada com flotação, técnica denominada de ciclone, em que equipamentos apropriados promovem a separação do efluente em três fases: água, óleo e gases dissolvidos (EKINS; VANNER; FIREBRACEV, 2005). No caso de compostos dissolvidos os métodos empregados são:

- *Precipitação*: metais pesados como cádmio, cobre, cromo, níquel e zinco, podem ser precipitados na forma de hidróxidos ou carbonatos na faixa de pH entre 8,5 e 9,5. Nestas condições, a concentração de metais ainda em solução, é relativamente baixa, atendendo na maioria dos casos, às exigências da legislação ambiental (OLIVEIRA, R. C. G.; OLIVEIRA, M. C. K., 2000);

- *Troca iônica*: a troca iônica é uma reação química reversível, onde os íons de uma solução são trocados por outros íons ligados a um leito imobilizado de resina. Como o leito de resina é facilmente obstruído pelo óleo disperso e pelos sólidos suspensos, torna-se necessário um pré- tratamento da água produzida, utilizando-se meios filtrantes que devem ser instalados a jusante do sistema de tratamento. (OLIVEIRA, R. C. G; OLIVEIRA, M. C. K., 2000).

- *Oxidação eletroquímica*: Este também é um processo bastante utilizado em resíduos contendo substâncias orgânicas, onde o próprio elétron é o responsável por todo mecanismo. A oxidação eletroquímica tem despertado interesse por ser de fácil controle, limpo e de baixo custo (CHEN, 2004). Seguindo esse raciocínio, Freire et al. (2000) destacam em sua revisão, a importância do emprego do método de oxidação eletroquímica na eliminação de substância organocloradas recalcitrantes oriundas de resíduos industriais.

- *Adsorção*: Este é um processo que vem sendo bastante estudado para tratamento de resíduos industriais. A adsorção consiste em processo físico-químico de transferência de massa, em que moléculas de uma fase fluida (gás, vapor ou líquido), se concentram espontaneamente em uma superfície, geralmente sólida (ATKINS; DE PAULA, 2008). A adsorção tem se mostrado como um método eficaz e econômico no tratamento de efluentes orgânicos (SANTOS; ALSINA; SILVA, 2003). Devemos destacar também a adsorção como um processo que possui alta seletividade em nível molecular, o que permite a separação de vários componentes com baixo consumo energético (RUTHVEN, 1984). Uma área bastante pesquisada em tempos recentes é a bioadsorção, em que biomassas são utilizadas como adsorvente.

Vários são os materiais testados como adsorventes, sempre na busca de uma maior eficiência com menor custo. Normalmente leva-se em conta a disponibilidade dessas biomassas na região de interesse.

Com esse intuito, Ahmaruzzaman e Sharma (2005), utilizaram como adsorvente: cinzas, carvões residuais, turfa, casca de coco e de arroz, entre outros, na remoção de fenol em efluentes. Eles observaram que o pH tem grande influência nesse processo e que o sistema contínuo leva vantagem sobre o sistema em batelada.

Seguindo esse mesmo raciocínio, Santos, Alsina e Silva (2007), avaliaram o desempenho do sabugo de milho, serragem de madeira, mesocarpo do coco e bagaço de cana, como adsorventes em sua forma natural e com tratamento ácido. Eles observaram que o tratamento ácido praticamente em nada melhorou a capacidade de adsorção e que a melhor eficiência coube ao mesocarpo do coco. Mas, que devido à alta capacidade de adsorção sem tratamento e à grande disponibilidade, o bagaço de cana foi considerado o mais promissor e escolhido para realização de estudos mais aprofundados.

O tratamento biológico é um método largamente utilizado no tratamento da água produzida por ser mais econômico, principalmente na remoção de **N**-amoniacal em efluentes com baixa salinidade. Porém quando se trata de altos volumes de

efluentes com alta salinidade, como é o caso da amostra em estudo, o mesmo não é tão eficaz, haja vista o problema de aclimação dos microorganismos, bem como o elevado tempo de residência necessário para se conseguir algum resultado.

Dentre esses tratamentos, lagoas de sedimentação e remediação de efluentes, são limitadas na degradação de materiais de altas massas moleculares relativas, demandando ainda extenso tempo de degradação (meses e até anos) (BRILLAS; SAUDELA; CASADO, 1998). Outra alternativa bastante promissora nos últimos anos no tratamento de várias matrizes ambientais são os Processos Oxidativos Avançados (POA's).

Uma opção para disposição da água produzida seria sua reinjeção. Porém quando esse processo é feito sem tratamento, vários problemas são detectados, havendo uma redução com relação à injetividade devido principalmente aos sólidos suspensos e aos resíduos de óleo presentes na água (GARCIA, 1985), sem contar que, apesar dos tratamentos para remover óleo da água, ainda permanece óleo residual dissolvido ou em forma de micro-gotas finamente dispersas (THE INTERNATIONAL ASSOCIATION OF OIL & GAS PRODUCERS, 2005). Pode ocorrer também incompatibilidade entre a água que está sendo injetada, em poços desativados, através de bombas de alta pressão, e a água do aquífero provocando a formação de sais que da mesma forma irá dificultar a injetividade (SKINNER, 1981; FONSECA, 1999).

Uma técnica promissora para tratamento de efluentes oleosos ou efluentes contendo compostos fenólicos é adsorção em substratos adsorventes. A adsorção em carvão ativado é o mais eficaz e, frequentemente, utilizado para a remoção de fenol (NATHANSON, 1997; TONG et al., 1998; DABROWSKI et al., 2005). O maior inconveniente é que o carvão ativado é um produto caro. Nos Estados Unidos o preço corrente em média dos grandes produtores é de 2,5 dólares por quilo, no Brasil o preço pode chegar a 25,80 Reais por quilo dependendo da granulometria e pureza. Estes números fornecem motivos suficientes para a busca de adsorventes mais baratos como: Bentonitas (BANAT et al., 2000), zeólitos (ROOSTAEI; TEZEL, 2004; GARCÍA; GONZÁLES; NOTARIO, 1993), quitina (DURSUN; KALAYCI, 2005), cinzas de bagaço (SRIVASTAVA et al., 2006) e polpa de beterraba orgânica

(DURSUN, G.; ÇIÇEK; DURSUN, A. Y., 2005) são alguns possíveis candidatos estudados. No entanto, a baixa eficiência na remoção do poluente e a limitada capacidade de adsorção levantam questionamento quanto à eficácia e a possibilidade de regeneração (POLAT, H.; MOLVA; POLAT, M., 2006).

Devido à necessidade de se desenvolver novas tecnologias que permitam, de forma mais eficiente e com menor custo, o tratamento da água de produção de extração de petróleo, surge como alternativa viável, o método da adsorção em leito fixo, utilizando-se como coluna de adsorção, o carvão de bambu sem tratamento prévio. Isto por conta da praticidade do método, bem como, da disponibilidade do material precursor do carvão e custo.

2.3 Bambu

2.3.1 Classificação botânica

O bambu é uma planta herbácea e rizomatosa, normalmente de tamanho médio, de altura que pode rondar em torno de 3 metros, da sub-família Bambusoideae e família das Poaceae. Essa sub-família se divide em duas tribos: a Bambuseae (os bambus chamados de lenhosos) e a Olyrae (os bambus chamados herbáceos). Acredita-se que existam cerca de 1250 espécies, divididas em mais de 90 gêneros, espalhados pelo mundo, que são encontradas naturalmente na maioria dos continentes, exceto na Europa (RIBEIRO, 2005).

Os bambus são caracterizados pela presença de colmos, vasta ramificação, presença de um sistema de rizoma robusto e pela floração infrequente, que podem apresentar tons de cor que variam entre o preto, vermelho, azul, violeta, e, principalmente o amarelo e o verde (RIBEIRO, 2005).

Essas plantas são formadas por sistemas subterrâneos de rizomas e raízes, com parte aérea de colmos, galhos e folhas. Podem apresentar flores ou frutos, ou os dois ao mesmo tempo. Os colmos são formados por nós e entrenós. À medida que vai acontecendo o crescimento do bambu, cada novo nó interno é envolvido por uma folha caulinar protetora (bainha). Os colmos são formados de fibras e vasos e diferem de acordo com a espécie, em comprimento, espessura da parede, diâmetro,

espaçamento dos nós e resistência, sendo ocos em sua maioria (GHAVAMI; MARINHO, 2005).

No Brasil, existem mais de 80 espécies diferentes de bambu, tanto nativas, como exógenas (não nativas), e a espécie mais disseminada é a *Bambusa vulgaris*. Essa espécie é originária da China e é caracterizada por possuir colmos grossos e cor verde. Uma variação desta espécie é a *Bambusa vulgaris* “vittata” também chamada de “bambu brasileiro”, “imperial” ou “verde amarelo” (OLIVEIRA, 2007).

O bambu é a planta de crescimento mais rápido do planeta, podendo algumas espécies crescer até 1 metro por dia. O *Dendrocalamus giganteus* é a espécie que apresenta maior crescimento, podendo atingir 40 metros de altura e 30 centímetros de diâmetro (RIBEIRO, 2005).

2.3.2 Formas de utilização do bambu

São várias as aplicações do bambu favorecidas pelo fato de toda planta poder ser utilizada, desde as raízes, até o colmo e folhas, devido a sua ampla faixa de propriedades anatômicas, estruturais e químicas encontradas nas diversas espécies. Ele pode substituir tecnologicamente e comercialmente tanto a madeira, como também, plásticos, aço, cimento e compósitos e existem cerca de 1500 usos registrados do bambu, sendo ainda possível prever uma infinidade de outros produtos, como a cerveja, por exemplo, feita com a folha da planta (RIBEIRO, 2005).

O bambu é muito utilizado, principalmente nos países asiáticos. Essas aplicações vão desde a construção de casas, pontes, móveis, cercas, fabricação de balsas, utensílios domésticos, instrumentos musicais, como também a produção de polpa celulósica para a produção de papel (ANDRADE et al., 2001).

A China aparece como o maior produtor mundial com uma área plantada em torno de 7 milhões de hectares. Eles utilizam o bambu em aplicações industriais, como broto comestível, celulose, material para engenharia, construções e móveis. A Colômbia, Equador e Costa Rica desenvolvem projetos de reflorestamento utilizando o bambu (OLIVEIRA, 2007).

No Brasil o bambu é pouco pesquisado, apesar de ser encontrado em quase todo o território, tanto em regiões ao nível do mar quanto em regiões montanhosas (PRESZNUK, 2004). Uma das poucas exceções é o Instituto do Bambu (INBAMBU), que funciona desde 2002 na cidade de Maceió, em Alagoas.

O bambu já é citado por Tomazello Filho e Azzini (1987), na utilização de programas de reflorestamento no Brasil, principalmente na região Nordeste, com área cerca de 40 mil hectares, para a produção de celulose de fibras longas. Ele também é de grande importância nos ecossistemas por conta de seus múltiplos usos e benefícios, por conta de seu alto crescimento, alto potencial para conservação do solo e adaptabilidade a ambientes de baixa qualidade (SCHWARZBACH, 2008).

2.3.3 Aspectos Socioeconômicos

O bambu possui um grande potencial socializador e é fator de grande importância para o desenvolvimento da economia local, junto com as indústrias nas quais participa, chegando a proporcionar alimentação e moradia para mais de 2 bilhões de pessoas em todo o mundo, considerando a etapa extrativa, a etapa de transformação da matéria-prima ou o comércio de seus produtos (RIBEIRO, 2005).

Um fato muito importante que podemos citar sobre o bambu, é que sendo ele um recurso renovável, o aumento de seu uso serve para reduzir a pressão da procura por madeiras nobres, principalmente aquelas com risco de extinção, como também complementar o uso de madeiras de florestas plantadas, cuja demanda cresce além da capacidade instalada no país (SCHWARZBACH, 2008).

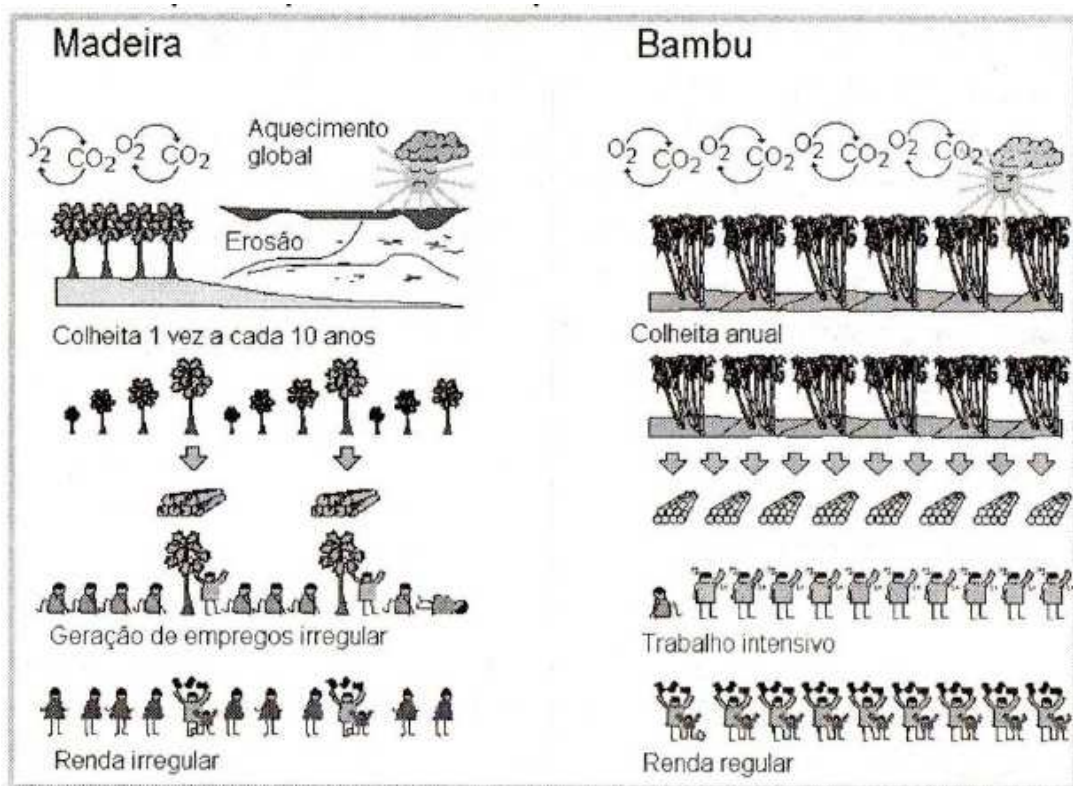
O bambu, devido às suas peculiaridades em termos de ciclo vegetativo relativamente curto, às suas utilidades bastante diversificadas e sua versatilidade com relação às áreas favoráveis ao seu cultivo, tornam essa planta de vital importância ao desenvolvimento dos países mais pobres. Na Colômbia, Equador e Costa Rica, o bambu é utilizado em programas de habitação (RIBEIRO, 2005).

Fazendo-se um comparativo entre o bambu e a madeira, observamos que o bambu leva certas vantagens, como sendo: o sequestro de carbono cerca de quatro vezes maior que qualquer árvore, facilidade de manejo possibilitando inclusão social,

necessidade de área relativamente pequena para o cultivo, facilidade de treinamento da mão de obra e necessidade da mesma de modo mais constante, devido ao rápido crescimento e incorporação de biomassa (DANTAS; MILITO; LUSTOSA 2005).

A figura 4 faz um comparativo entre o bambu e a madeira, criando condições e subsidiando uma análise mais efetiva.

Figura 4 – Aspectos produtivos x Aspectos sociais do Bambu e da Madeira



Fonte: Ribeiro (2005).

Podemos observar através da figura acima que a madeira apresenta caráter sazonal, provocando dessa forma, produção descontínua, refletindo em renda irregular, devido a necessidade de mão de obra irregular, causando problemas de ordem social e econômica. Some-se a isso a degradação ambiental durante os períodos em que o solo permanece desprotegido. Pelo exposto, podemos observar com mais nitidez a vantagem do bambu sobre a madeira.

No Brasil são grandes as perspectivas de exploração dessa cultura, tanto por sua proporção continental e seu clima tropical, como também pelo conhecimento já existente no manejo da madeira (RIBEIRO, 2005).

2.4 Revisão de patentes

O cuidado com o meio ambiente tem sido uma preocupação constante nos dias atuais por conta do volume de resíduos de diversas origens lançados diariamente, causando algumas vezes acidentes de grandes proporções. Nessa linha de preocupação, várias invenções têm sido patenteadas, tendo como método principal de remoção de contaminantes, a adsorção.

A utilização de fibras de bambu e carvão ativado de bambu como material filtrante, e também como material adsorvente, por conta da alta área superficial do bambu, é citada na patente CN 202277749U (DONGGUAN YIMAO FILTER MEDIA LTD, 2012). Outra vantagem é que a fibra de bambu possui forte resistência ao desgaste e seu carvão pode ser reciclado, aumentando assim, sua vida útil.

Outra invenção patenteada, em que o processo utilizado é a adsorção, foi registrado através da patente US 4678771 (EBERHART BEITINGER; EBERHART GLASER, 1987). Este invento consiste de uma camada de adsorção construída com carvão ativado na parte interior de recipientes que contém hidrocarbonetos líquidos ou gasosos orgânicos para impedir a difusão dessas substâncias através da membrana de vedação plástica do recipiente, que é uma folha de selagem de material sintético.

Mais uma vez a adsorção é usada como método de remoção. Nesse caso, a invenção registrada sob a patente US 5158582 (MASAYOSKI ICHIKI; SHIGENORE ONITSUKA; TAKANOBU WATANABE, 1992). Essa invenção trata da remoção de NO_x a partir de um gás que contenha esse óxido em baixa concentração, quando esse gás é colocado em contato com um adsorvente constituído por um sal de cobre suportado em zeólita natural ou sintética, onde o NO_x é adsorvido e removido de forma eficiente.

A invenção patenteada sob o número US 6335122 (SHINICHIRO YAMADA; HIROSHI IMOTO; HIDETO AZUMA; TADASHI SENOO; KOJI SEKAI; MASAYUKI NAGAMINE; ATSUO OMARU; NAOHIRO SONOBE; JIRO MASUKO; MINORU ISHIKAWA, 2000) trata da fabricação de eletrodo de carbono com capacidade melhorada através de dopagem com uma substância ativa da célula, tal como o lítio. Esse material carbonáceo é bem vantajoso, quando produzido por carbonização de material orgânico proveniente de gêneros de bambu de família Poaceae, particularmente dos gêneros Pleioblastus ou Bambusa, em 1000-1400 °C, sob uma pressão reduzida.

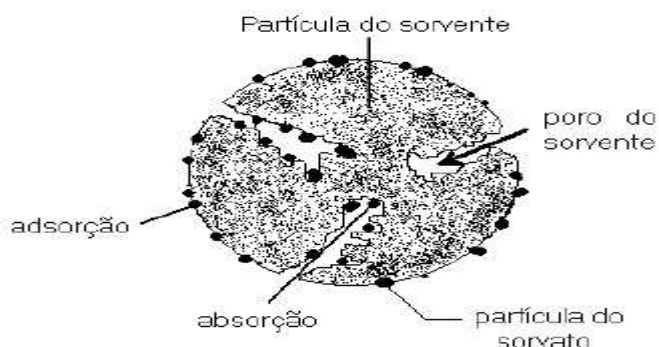
2.5 O processo de sorção

Observa-se que ao se misturar um sólido finamente dividido a uma solução diluída de corante, a intensidade da coloração diminui intensamente. Do mesmo modo, expondo um gás a baixa pressão a um sólido finamente dividido, a pressão do gás também diminui. Em ambas as situações, a indicação é de que tanto o corante como o gás, foram sorvidos (retidos) no sólido. Esse processo depende da natureza da substância sorvida (sorvato), da temperatura, da natureza e estado de agregação do sorvente (sólido finamente dividido) e da concentração do sorvato (CASTELLAN, 2001).

Denomina-se sorção, quando em determinada situação os processos de adsorção e absorção ocorrem simultaneamente (WIKIPEDIA, 2013). A diferença principal entre esses dois processos está em que na absorção o material (sorvato) fica retido na estrutura interna do sorvente, e na adsorção esse processo ocorre na superfície externa do sorvente (MONTANHER, 2009).

Podemos entender melhor tudo que foi exposto sobre sorção através da figura 5.

Figura 5 – Processo de sorção



Fonte: Montanher (2007).

Podemos observar claramente que para ocorrer os fenômenos de adsorção e absorção ao mesmo tempo, é necessário que o sorvente possua estrutura porosa, dando condições às partículas de sorvato, acesso ao seu interior. Essa é uma característica própria dos biosorventes utilizados na maioria das pesquisas recentes, incluindo nosso trabalho, em que o material pesquisado como sorvente foi o carvão de bambu.

Sorção pode ser definida também no caso em que ocorre o fenômeno de transferência de massa na qual moléculas mudam de uma fase aquosa associando-se a uma fase imóvel (PIGNATELLO, 2000). Mesmo que o processo de sorção englobe a absorção e a adsorção, a sorção não significa necessariamente a adição desses dois fenômenos (PIGNATELLO, 2000).

2.5.1 Absorção

O termo absorção segundo Wikipedia (2013) é utilizado quando uma substância em determinado estado se incorpora em outra em estado diferente (por exemplo, líquidos absorvidos por sólidos ou gases absorvidos por líquidos).

De acordo com Rubio, Ribeiro e Smith (2003), na absorção ocorre o acúmulo de óleo através da capilaridade ou sucção capilar, enquanto que na adsorção o processo é baseado na área específica do adsorvente e na interação hidrofóbica

entre adsorvente e adsorvato. Em muitos casos, a sorção de hidrocarbonetos apolares ocorre através de uma combinação de ambos mecanismos.

Ainda de acordo com Rubio, Ribeiro e Smith (2003), quando ocorre a sorção de óleos, depois que os capilares se encontrarem parcialmente cheios, óleos adicionais devem ser capazes de se adsorverem no material (adsorvente) por interação com o óleo que já se encontra sorvida.

2.5.2 Adsorção

O fenômeno da adsorção foi descoberto por Scheele e Fontana na segunda metade do século XVIII, situação em que observavam o comportamento de alguns gases na presença de carvão (RUTHVEN, 1984).

A adsorção é um processo que já era aplicado pelos povos antigos na remoção dos contaminantes de soluções gasosas e líquidas, com a finalidade de separar e purificar substâncias de uso doméstico. Apesar disso, o conceito de adsorção só começou a ser aplicado com a ocorrência da segunda guerra mundial, a partir da fabricação de máscaras contra gases tóxicos, utilizando como adsorvente o carvão ativado e só a partir de 1970 a adsorção foi adotada como operação unitária pela indústria petroquímica para a separação de componentes presentes em grande quantidade (RUTHVEN, 1984).

Algumas aplicações da adsorção visam remover componentes específicos, porém, em outros casos os componentes não são bem definidos, onde se visa a melhoria de algumas propriedades, como: cor, paladar, estabilidade e armazenamento (BRANDÃO, 2006).

A adsorção pode ser considerada como um método eficiente na remoção de substâncias orgânicas em efluentes contaminados, por conta de sua alta seletividade a nível molecular e baixo consumo energético (BRANDÃO, 2006).

O termo adsorção pode ser definido de várias maneiras: Adesão de moléculas de um fluido a uma superfície, bem como, um processo espontâneo que ocorre sempre que a superfície de um sólido é exposta a um gás ou a um líquido. Mais

precisamente, como um processo onde ocorre um aumento da densidade desse fluido, na vizinhança da interface (CIOLA, 1981). Nesse processo a fase sólida é denominada de adsorvente e a fase fluida de adsorvato. A eficiência da adsorção está intimamente relacionada à concentração do adsorvato, à temperatura, à pressão do gás e, principalmente, à área superficial efetiva do adsorvente. A maioria dos adsorventes é altamente porosa e a adsorção ocorre inicialmente nas paredes dos poros ou em sítios específicos dentro das partículas. Como os poros são muito pequenos, a área superficial interna é muito maior que a área superficial externa, chegando a atingir valores em torno de 2000 m² por grama de adsorvente (RUTHVEN, 1984). Assim, é determinante na hora da escolha do material adsorvente a avaliação da porosidade do mesmo.

A adsorção pode ser: Física ou química. Adsorção química, também chamada de quimissorção, é empregada na separação de misturas e envolve ligações químicas (geralmente covalentes) entre adsorvente e o adsorvato. Uma molécula quimicamente adsorvida pode ser decomposta em virtude das forças de valência dos átomos da superfície e é a existência de fragmentos moleculares adsorvidos que responde, em parte, pelo efeito catalítico das superfícies sólidas (ATKINS; DE PAULA, 2008).

A superfície do adsorvente influencia intensamente a adsorção química. Quanto mais finamente dividido estiver o adsorvente, mais eficiente o processo de adsorção. A ligação covalente, principal responsável por esse tipo de interação, é de curto alcance, agindo em distâncias que variam de 0,1-0,2 nm e sua energia fica numa faixa de 200 KJ/mol. Na adsorção física, também chamada de fisissorção, a interação ocorre através de forças de van der Waals e é empregada em máscaras contra gases e na purificação e descoloração de líquidos. Nesse tipo de processo, não há formação de ligação covalente, e sim, interações que envolvem forças: longo-alcance não direcional e não estequiométrica. Os valores típicos de energia para esses casos situam-se na faixa de 20 KJ/mol (ATKINS; DE PAULA, 2008). Interações físicas ocorrem em sistemas importantes, como os biológicos, por exemplo, tais como estruturas secundárias e terciárias de proteínas e das paredes celulares. Uma molécula fisicamente adsorvida mantém sua identidade.

2.5.3 Isotermas de adsorção

A relação entre a quantidade adsorvida e a concentração do adsorvato é conhecida como isoterma de adsorção. Ou seja, isotérmica de adsorção é uma equação que relaciona a quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de sólido (q) com a concentração do soluto em solução (C), numa situação de equilíbrio à temperatura constante (McCABE; SMITH; HARRIOT, 2001).

A obtenção dessas isotermas é importante, pois a depender de sua forma pode estimar o mecanismo de adsorção, bem como a natureza da interação entre o adsorvato e o adsorvente.

Segundo McCabe, Smith e Harriot (2001), as curvas das isotermas têm os seguintes significados:

- A isoterma linear que sai da origem indica que a quantidade adsorvida é proporcional à concentração do fluido e não indica uma capacidade máxima para adsorção. É considerada irreversível;

- As isotermas côncavas são chamadas favoráveis à adsorção, pois mesmo em baixas concentrações de adsorvato na solução, é possível a remoção de quantidades relativamente altas de adsorvato;

- As isotermas convexas indicam que são desfavoráveis, ou não favoráveis, devido à pequena capacidade de remoção em baixas concentrações. As isotermas desfavoráveis, apesar de raras, desempenham um papel importante no entendimento do processo de regeneração do adsorvente.

A seguir modelos de isotermas bastante utilizados em adsorção em fase líquida:

2.5.3.1 Isoterma de Langmuir

A isoterma de Langmuir é considerada um dos modelos mais simples e é baseada nas seguintes premissas:

- A superfície do sólido é constituída por um número finito de sítios de adsorção em que as moléculas se adsorvem;
- A adsorção não pode ir além de uma monocamada de recobrimento;
- Todos os sítios são equivalentes em termos de energia adsortiva e a superfície é uniforme (ou seja, a superfície é perfeitamente plana em escala microscópica);
- Não há interação entre moléculas de sítios vizinhos.

2.5.3.2 Isoterma de Freundlich

Esse tipo de isoterma é representado por uma equação empírica e considera a existência de uma estrutura em multicamadas. É um modelo que considera o sólido heterogêneo e aplica uma distribuição exponencial para caracterizar os diversos sítios de adsorção com suas diferentes energias adsortivas.

As isotermas já foram estudadas no processo de adsorção de metais em quitosana, podendo a partir daí, serem empregadas para descrever processos de troca iônica e de remoção de íons metálicos contidos em efluentes industriais (KLUG et al., 1998).

Pesquisas foram conduzidas em processos de adsorção onde apenas forças de van der Waals estavam envolvidas. Mais uma vez, a importância das equações isotérmicas é demonstrada na elucidação de parâmetros na descrição de adsorção de gases e vapores em sorventes micro porosos (RIFFEL et al., 2011).

2.5.4 Adsorção como método de remoção

A adsorção tem sido estudada em tempos recentes como método físico-químico de remoção de contaminantes em efluentes industriais e vários são os materiais pesquisados como adsorventes, geralmente carvão ativado obtido a partir de biomassa. Tahir e Naseem (2006) utilizaram betonita como adsorvente para a remoção de Cr(III) a partir de efluentes de curtume, obtendo-se uma remoção de 93%, usando-se 1 g de betonita e um pH entre 2,4 e 2,5.

Dinçer, Günes e Karakaya (2007) utilizaram cinza de carvão na remoção de corantes em indústria têxtil. Além do baixo custo do material empregado como adsorvente, ele promove um tratamento efetivo em efluentes com corantes diluídos, servindo também como neutralizante de efluentes ácidos industriais.

Os melhores resultados foram obtidos com pH em torno de 7 e o modelo de isoterma que melhor representou os dados foi o de Freundlich em comparação com o de Langmuir. O modelo cinético de pseudo segunda ordem ajustou-se melhor que o de pseudo primeira ordem.

Khan, Atallah e Al-Haddad (1997) estudaram o equilíbrio de adsorção de poluentes aromáticos contidos em soluções aquosas diluídas, em carvão ativado, à diferentes temperaturas. Foi observado que a heterogeneidade da superfície, estrutura dos poros e cargas superficiais são fatores importantes na determinação das características de adsorção de um adsorvente para um sistema particular adsorvato/adsorvente. Para um dado adsorvente, o fenômeno de adsorção para diferentes adsorvatos é função forte da solubilidade, atividade (forças intermoleculares), polaridade e estrutura molecular, massa e tamanho. A natureza hidrofílica e hidrofóbica das moléculas de adsorvato são também importantes quando soluções aquosas são usadas para adsorção.

A influência do pH é atribuída à interação eletrostática entre a superfície do adsorvente e a molécula ou íon do adsorvente.

Nowotny et al. (2007), trabalharam com o carvão ativado em forma de grãos e pulverizado para quantificar o comportamento na eliminação por adsorção de micropoluentes contidos em efluentes ecologicamente problemáticos. Conseguiram nesse estudo a eliminação de poluentes farmacêuticos e industriais baixas concentrações (abaixo de 0,1 µg/L), utilizando-se uma dosagem de 10 mg/L de adsorvente, quando o carvão ativado foi empregado pulverizado. Por outro lado o uso do carvão ativado em forma de grãos mostrou que a adsorção depende do tipo de partícula. Os menores grãos têm maior capacidade de adsorção que os maiores.

Ania e colaboradores (2007) utilizaram carvão ativado quimicamente modificado para remover naftaleno a partir de solução aquosa. O tratamento

introduzido nas amostras de carvão afetou tanto os micro como os macroporos e confirmou-se que a adsorção de naftaleno depende fortemente da distribuição dos tipos de poros do adsorvente, particularmente a microporosidade.

Fan et al. (2011), pesquisaram o carvão ativado fabricado a partir do caule de planta aquática denominada “loosertrife” como adsorvente na remoção do 2,4,6 – triclorofenol em solução aquosa. Eles estudaram o efeito do pH, tempo de agitação, concentração inicial do adsorvato e temperatura e obtiveram bons resultados em pH ácido com o modelo de pseudo-segunda ordem sendo o que melhor representou a cinética de adsorção.

Tan, Ahmad e Hameed (2008), obtiveram resultados promissores na remoção do corante azul de metileno, através do processo de adsorção, utilizando carvão ativado de casca de palmeira como adsorvente. O resultado obtido pelo grupo de pesquisadores mostrou que o carvão utilizado superou em eficiência a maioria dos carvões preparados a partir de vários materiais precursores e que o processo em fluxo contínuo depende da concentração inicial do adsorvato e do comprimento da coluna.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

A pesquisa foi conduzida no Instituto de Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas (UFAL).

O tratamento do efluente foi efetuado no sentido de remover substâncias orgânicas contidas no mesmo através do método da sorção, utilizando-se uma coluna cilíndrica recheada com carvão de bambu. Utilizou-se em todos os ensaios, o mesmo sistema, variando-se, contudo, o pH, a vazão e a concentração dos adsorbatos. Todos os procedimentos adotados para a identificação de grupos funcionais na superfície do carvão de bambu através de análises de infravermelho, bem como as análises de Demanda Química de Oxigênio (DQO) e análises de UV.

3.1 Reagentes, equipamentos e reator de sorção

3.1.1 Reagentes utilizados:

- a) Sulfato de mercúrio II (HgSO_4) P.A-VETEC;
- b) Dicromato de potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) P.A-Merck;
- c) Ácido sulfúrico (H_2SO_4) P.A-VETEC;
- d) Sulfato de prata (Ag_2SO_4) P.A-VETEC;
- e) Biftalato de potássio ($\text{C}_8\text{H}_5\text{KO}_4$) P.A-VETEC;
- f) Cloreto de sódio (NaCl) P.A-VETEC;
- g) Nitrato de prata (AgNO_3) P.A-VETEC;
- h) Fenol (Marca) P.A-VETEC;
- i) Óleo diesel comercial;
- j) Água destilada;
- k) Soluções prontas da Policontrol para uso em DQO.

3.1.2 Equipamentos

- a) Fotocolorímetro Aqua Color da Policontrol
- b) UV-VIS MultiSpect – 1501 da Shimadzu
- c) Espectrômetro IR Prestige-21 da Shimadzu
- d) Tabletop SEM: TM-3000 da Hitachi

e) Forno para fabricação do carvão de bambu.

3.1.3 Reator de sorção

O reator onde os ensaios foram conduzidos foi composto de um tubo cilíndrico com 63,7 cm de altura e diâmetro interno de 10,0 cm, perfazendo um volume de 5 L, recheado com carvão de bambu, que atuou como matéria adsorvente, com uma abertura na base para a entrada da amostra e outra no topo para a saída da mesma.

3.2 Procedimento Experimental

3.2.1 O carvão de bambu

3.2.1.1 Processo de fabricação

O carvão de bambu utilizado em nossa pesquisa foi cedido pelo INBAMBU (Instituto do Bambu, localizado em Maceió), obtido a partir de tecnologia do próprio INBAMBU através do processo de pirólise, que consiste na degradação térmica de qualquer material orgânico, na ausência parcial ou total de um agente oxidante, ou até mesmo, em um ambiente com uma concentração de oxigênio capaz de evitar a gaseificação intensiva do material orgânico (OLIVARES GÓMEZ, 2013), consistindo praticamente de um aquecimento a uma temperatura em torno de 1000°C em ambiente com deficiência de oxigênio, o que se consegue através de pequenas entradas laterais na câmara de combustão do forno protótipo. O mesmo também pode ser obtido na forma de grãos, *pellets* ou na forma de briquetes (RIBEIRO, 2005).

A figura 6 mostra toda a sequência de cima para baixo e da esquerda para a direita das etapas do processo de fabricação do carvão de bambu: (1) e (2) Pedacos de madeira de bambu depositados no interior do forno para geração de energia; (3) Colocação de colmos de bambu no interior dos tubos selados; (4) Acondicionamento dos tubos selados no interior do forno; (5) Forno em funcionamento e (6) Carvão obtido.

Figura 6 – Etapas de fabricação do carvão de bambu



Fonte: Instituto do Bambu - INBAMBU.

Outra opção de obtenção do carvão de bambu é o carvão ativado. Processo em que o carvão recebe um tratamento à base de calor. Consistindo na queima controlada com baixo teor de oxigênio, a uma temperatura entre 800°C a 1000°C, fazendo com que a estrutura interna porosa do material seja mantida (RIBEIRO, 2005). Esse carvão ativado é bastante utilizado como material adsorvente, por conta de sua elevada área superficial efetiva.

3.2.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura e Dispersão de Raios X

Tendo em vista a inexistência na literatura de imagens microscópicas de carvão vegetal de espécies de madeira e de bambu obtidas num mesmo estudo, para efeito de comparação, optou-se por realizar experimentos de microscopia eletrônica de varredura e de dispersão de raios X, contando com os equipamentos disponíveis no grupo.

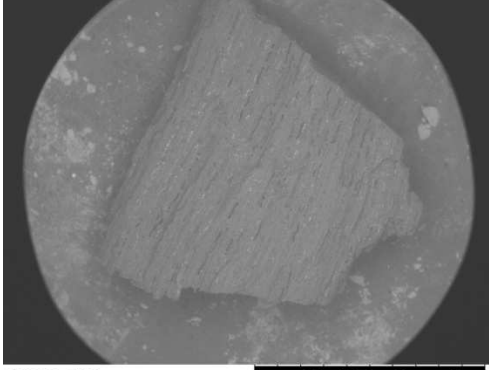
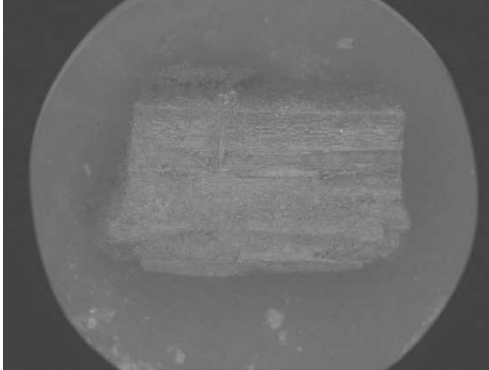
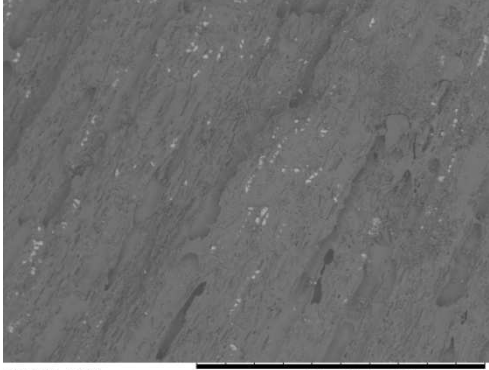

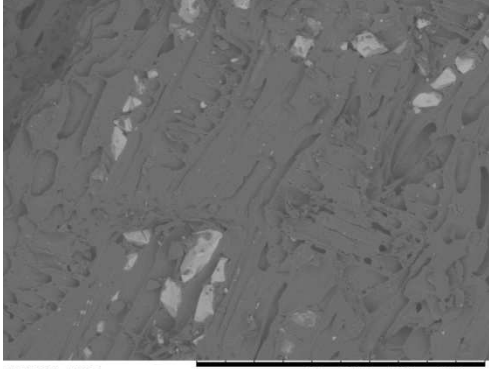
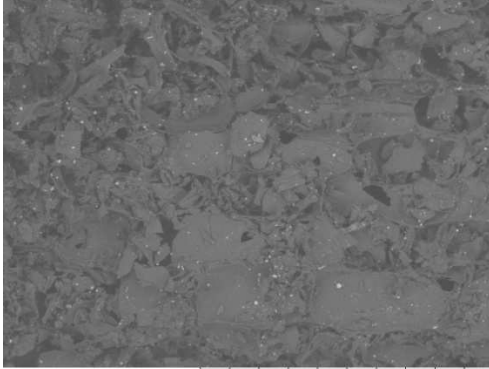
As micrografias eletrônicas por varredura (MEV) foram obtidas num equipamento HITACHI Tabletop SEM: TM-3000, utilizando energias de 5 ou 15 kV, nos modos de iluminação lateral (shadow), frontal (topo) ou misto (compo). As imagens foram obtidas sem metalização, com as amostras cortadas em retalhos de cerca de 5mm, fixadas sobre um “holder” de alumínio (30mm), aderidas com pastilhas de pelco-tabs (10mm). Foram obtidas mais de 30 imagens em várias escalas de ampliação, utilizadas ampliações de 30X a 6000X.

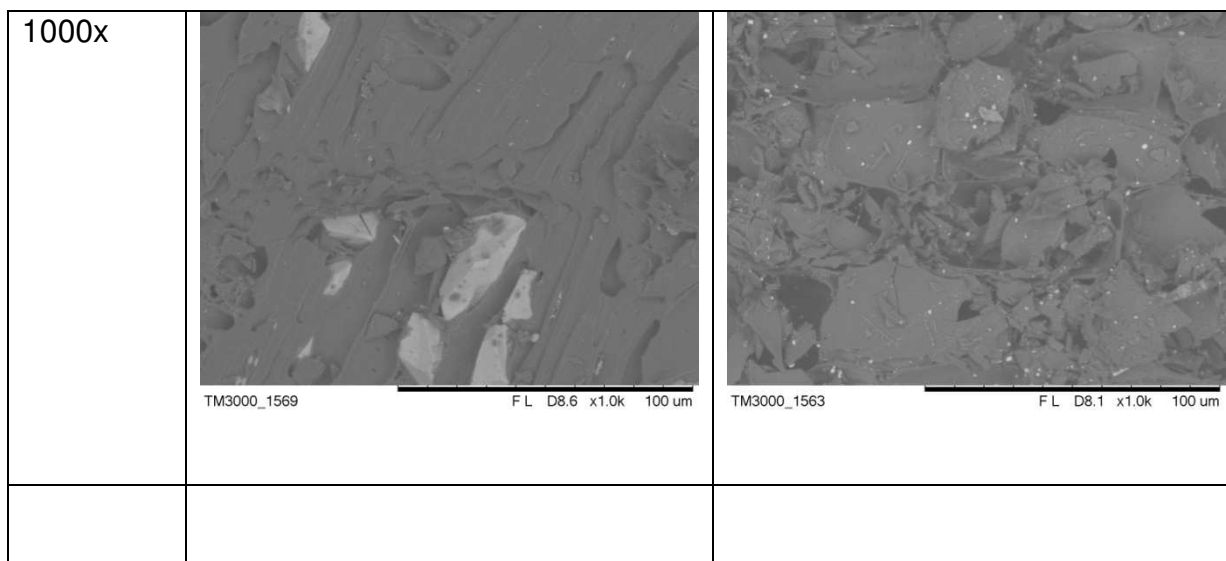
As análises de espectroscopia de dispersão de Raios X (EDX) foram realizadas no equipamento SwiftED 3000 X-Ray Microanalysis da Oxford, acoplado ao MEV Hitachi TM3000. Foram utilizadas energias de 5 kV, com tempo de aquisição de 60 segundos, escolhendo pontos ou regiões de análise a partir das imagens MEV. A análise elementar foi feita com escolha dos elementos correlacionados com a amostra (C, O, Cl, metais alcalinos e terrosos).

A figura 7 apresenta imagens do carvão vegetal comercial e do carvão de bambu nas mesmas ampliações. Por esta figura, particularmente nas imagens de ampliação de 100x e 500x observa-se a estrutura superficial bastante mais fractal da amostra de bambu em relação à de madeira. Tal situação é facilmente explicada pela morfologia e quimiosistemática das plantas envolvidas, já que o bambu é uma planta primária (gramínea), que conta com um sistema vascular bastante mais primitivo que o das madeiras lenhosas (que deram origem ao carvão comercial analisado). A fractalidade encontrada pode ser considerada elemento vantajoso quanto à área de contato com soluções, favorecendo adsorção.

Figura 7 – Microscopia eletrônica de varredura de amostras de carvão de madeira lenhosa e de bambu.

(continua)

| Ampliação | Carvão de Madeira | Carvão de Bambu |
|-----------|---|--|
| 20x |  <p>TM3000_1564 F L D8.5 x20 4 mm</p> |  <p>TM3000_1558 F L D8.1 x20 4 mm</p> |
| 100x |  <p>TM3000_1566 F L D8.4 x100 1 mm</p> |  <p>TM3000_1560 F L D8.1 x100 1 mm</p> |
| 500X |  <p>TM3000_1568 F L D8.5 x500 200 um</p> |  <p>TM3000_1562 F L D8.1 x500 200 um</p> |



Fonte: Autor (2012).

As imagens apresentam, particularmente as mais ampliadas, cristallitos dispostos em linha, que são provenientes de seiva cristalizada que no caso do carvão vegetal são reveladores dos canais de eletrólitos presentes da planta original. No caso do bambu, observa-se que estes cristallitos são bem menores e suficientemente espalhados pela imagem (pontos brancos), em acompanhamento dos canais de transporte, que são bastante mais distribuídos nesta planta.

A realização dos experimentos de EDX apresentados no APÊNDICE B permitiu avaliar a natureza dos cristallitos, como sendo de carbonatos de cálcio e cloreto de potássio, respectivamente para madeira lenhosa e para o bambu.

3.3 Metodologia

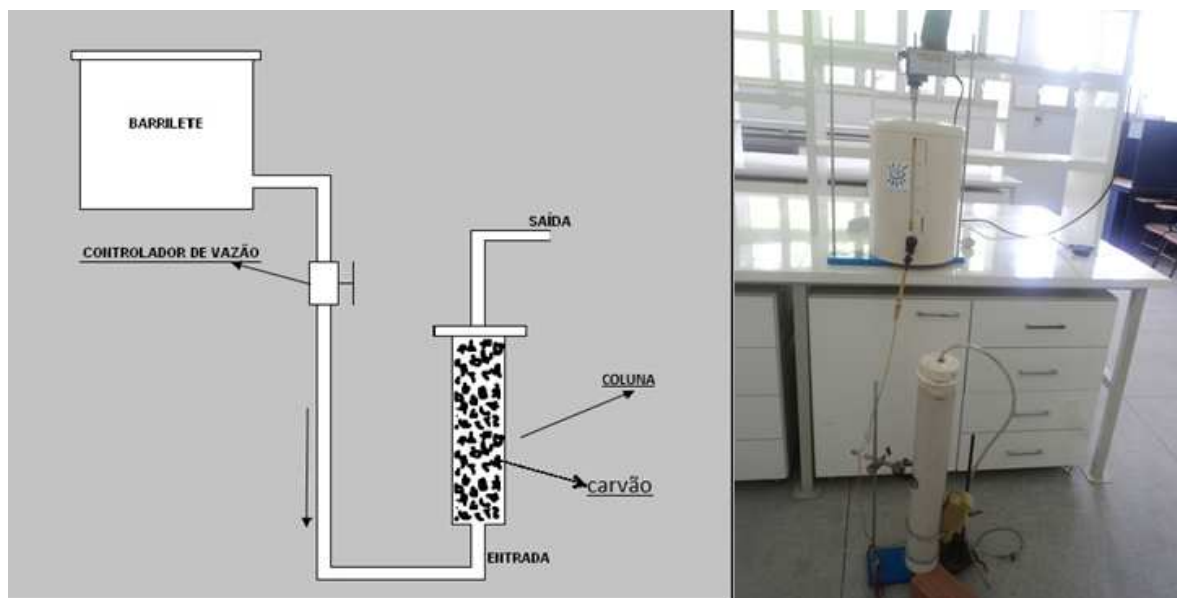
Os trabalhos foram conduzidos utilizando-se amostra sintética, tendo em vista a dificuldade de aquisição de amostra real por conta de proibição da própria Petrobras, como também pela sazonalidade desse efluente, o que dificultaria ainda mais o andamento de nossa pesquisa. A amostra sintética foi composta de água destilada, cloreto de sódio, óleo diesel e fenol. O pH da amostra foi ajustado utilizando-se soluções de ácido sulfúrico e hidróxido de sódio ambas a 0,1M.

Foi separada uma quantidade de carvão de bambu e levada a estufa para secagem a uma temperatura de 105 °C durante duas horas. Após a secagem do carvão, o mesmo foi retirado da estufa e deixado resfriar até atingir a temperatura

ambiente. Em seguida procedeu-se à pesagem de 510,10 g de carvão, quantidade suficiente para o preenchimento do reator.

A solução foi estocada em um barrilete de 20 L e transferida para o reator de sorção através da gravidade com a amostra entrando na parte inferior do reator em fluxo ascendente em direção ao topo, conforme está representado na figura 8. A vazão do fluxo da amostra foi ajustada em cada ensaio através de um controlador de vazão, parte integrante do sistema, e monitorada periodicamente.

Figura 8 – Sistema de sorção



Fonte: Autor (2012).

Foram coletadas amostras no início da passagem da solução pelo reator e a partir do extravasamento, coletaram-se amostras antes e após a passagem pelo reator, em tempos determinados. As amostras foram submetidas a análise de DQO, e UV-VIS para acompanhamento da redução da concentração de fenol e óleo diesel.

Após cada ensaio, o reator foi totalmente desmontado e todo resíduo de carvão e óleo removido. Daí, todo procedimento foi repetido para o próximo ensaio.

Toda a nossa pesquisa foi conduzida a nível de bancada.

Com os dados obtidos foi possível efetuar estudos sobre a cinética de adsorção no sentido de se analisar qual modelo melhor representa o mecanismo do processo, se pseudo primeira ordem ou pseudo segunda ordem.

Ao final, montou-se um planejamento fatorial 2^3 completo, conforme tabelas 2 e 3, para uma avaliação do nível de significância dos resultados obtidos e montagem de um modelo estatístico.

Tabela 2 – Valores máximo e mínimo dos fatores utilizados no planejamento

| Fatores | (-) | (+) |
|---|-------------------|-------------------|
| 1- Concentração de óleo diesel + fenol (mg/L) | 280-380 \pm 10% | 600-800 \pm 10% |
| 2- Vazão (L/h) | 0,8 | 1,8 |
| 3- pH | 3,5 | 11,5 |

Fonte: Autor (2012).

A tabela 3 nos mostra uma matriz de planejamento 2^3 completo, onde na primeira coluna estão listados os ensaios e nas colunas subsequentes, os fatores, onde o sinal negativo indica seu nível inferior e o sinal positivo o nível superior.

Tabela 3 – Matriz de planejamento fatorial 2^3 completo

| Ensaio | 1 | 2 | 3 |
|---------------|----------|----------|----------|
| 1 | - | - | - |
| 2 | + | - | - |
| 3 | - | + | - |
| 4 | + | + | - |
| 5 | - | - | + |
| 6 | + | - | + |
| 7 | - | + | + |
| 8 | + | + | + |

Fonte: Autor (2012).

3.4 Estudos preliminares

Para avaliação da capacidade do carvão de bambu em adsorver cloretos foram preparadas soluções aquosas de cloreto de sódio com as seguintes concentrações: 500 e 5000 mg L⁻¹. Após cada ensaio as alíquotas coletadas antes e após a passagem através do reator, foram submetidas à titulação para determinação das concentrações.

Testes para avaliação de adsorção de fenol em carvão foram efetuados, no sentido de se incluir essa substância na composição da solução sintética utilizada na pesquisa, já que o fenol ocorre no efluente da indústria de petróleo em concentrações acima da permitida pela legislação ambiental. Para este estudo trabalhou-se com uma concentração de fenol de 100 mg L⁻¹ e uma vazão de 1,8 L por hora, empregando-se para isso, o reator de sorção. Alíquotas de solução foram coletadas antes e após a passagem da solução pela coluna contendo carvão, em tempos determinados. As alíquotas foram submetidas à análise de DQO, descrita no APÊNDICE A.

A seguir foram efetuados testes para avaliação da solubilidade do óleo diesel em água. Com essa finalidade foram preparadas quatro soluções de 1000 ml com as seguintes concentrações: 500, 1000, 2000 e 4000 mg L⁻¹ de óleo diesel. As amostras foram mantidas sob agitação durante 24 horas, e em seguida foram coletadas três amostras da solução para análise de DQO para considerarmos a média das três como resultado final. As análises foram efetuadas através do método colorimétrico utilizando-se um foto colorímetro do tipo Aqua color da Policontrol.

3.5 Estudos para avaliação do tratamento do efluente sintético.

Após os estudos preliminares, foram iniciados os ensaios com soluções sintéticas compostas de óleo diesel, cloreto de sódio e fenol em água destilada. Para isso, montamos um planejamento fatorial completo 2³, com os fatores: concentração de adsorvato, vazão da amostra e pH da amostra, com dois níveis para cada fator. Após cada um dos oito ensaios, as alíquotas coletadas foram submetidas às análises de DQO e UV-VIS. Os resultados e as discussões serão apresentados no próximo tópico.

3.6 Identificação de grupos funcionais na superfície do carvão

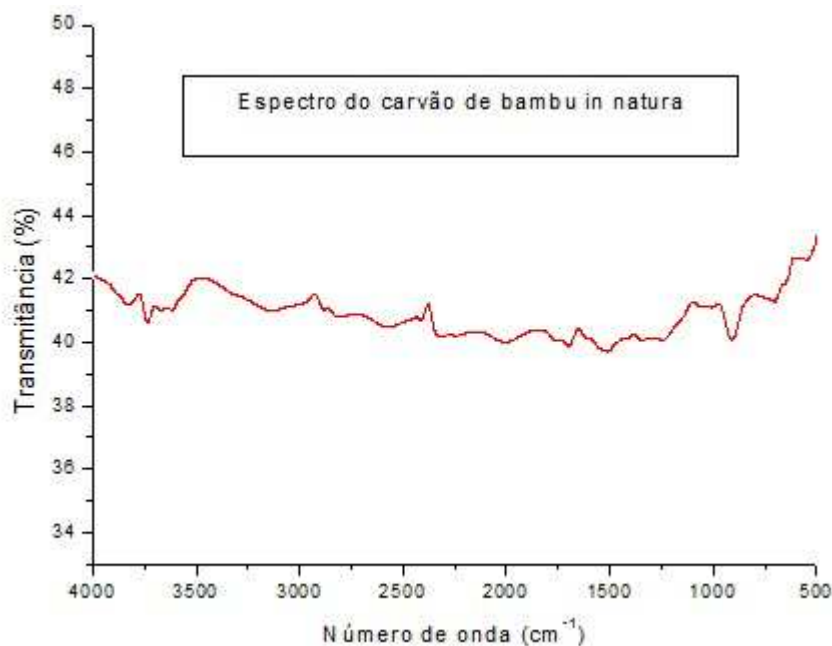
Para um melhor entendimento do mecanismo de adsorção esperado entre o adsorvente e o adsorbato, foi realizada análise de infravermelho, para identificação de grupos funcionais na superfície do carvão. Para isto utilizou-se um equipamento para análise de infravermelho modelo IRPrestige-21-FTIR da Shimadzu. As amostras de carvão foram maceradas e efetuada a metodologia com KBr para obtenção do espectro.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Identificação de grupos funcionais na superfície do carvão de Bambu

Observa-se na figura 9 no espectro de infravermelho do carvão de bambu, bandas entre 3500 a 3800 cm^{-1} e 2250 a 2400 cm^{-1} , possivelmente referente a presença de carbonilas e hidroxilas, baseada nas bandas de absorção identificadas, de acordo com a literatura (POLAT, H.; MOLVA; POLAT, M., 2006). Geralmente amostras de carvão apresentam bandas amplas devido à abundância de grupos de oxigênio superficiais. Estudos realizados por Polat, H., Molva e Polat, M. (2006) observaram que os espectros FTIR do carvão antes e após estudo de adsorção de fenol não apresentaram diferenças discerníveis, dificultando comparações.

Figura 9 – Espectro de infravermelho do carvão de bambu



Fonte: Autor (2012).

4.2 Estudos preliminares

4.2.1 Os testes com o cloreto

A análise da concentração de cloreto nas amostras, determinadas através da titulação com o nitrato de prata, antes e após a passagem pela coluna com carvão

apresentaram os mesmo resultados, o que revelara que o cloreto não sofre adsorção na superfície do carvão. Este comportamento é bastante interessante, pois a água de produção de petróleo geralmente apresenta elevada concentração de cloreto e se esta espécie fosse adsorvida, comprometeria a eficiência do carvão na adsorção dos poluentes orgânicos e do óleo diesel. Neste estudo, na preparação de efluente sintético foi adicionado 1000 mg L⁻¹ de cloreto visando se aproximar do efluente real.

4.2.2 Teste de solubilidade de óleo diesel em água

Para os testes de solubilidade do óleo diesel, as análises foram feitas em triplicata e os resultados mostrados na tabela 4 expressam a média das análises.

Tabela 4 – Teste de solubilidade do óleo diesel

| Concentração teórica de óleo diesel (mg L ⁻¹) | DQO (mg L ⁻¹) média da triplicata | Relação Concentração Teórica / DQO |
|---|--|---------------------------------------|
| 500 | 58,6 | 11,72% |
| 1000 | 91 | 9,1% |
| 2000 | 215 | 10,75 |
| 4000 | 463 | 11,57 |
| Média | | 10,78% |

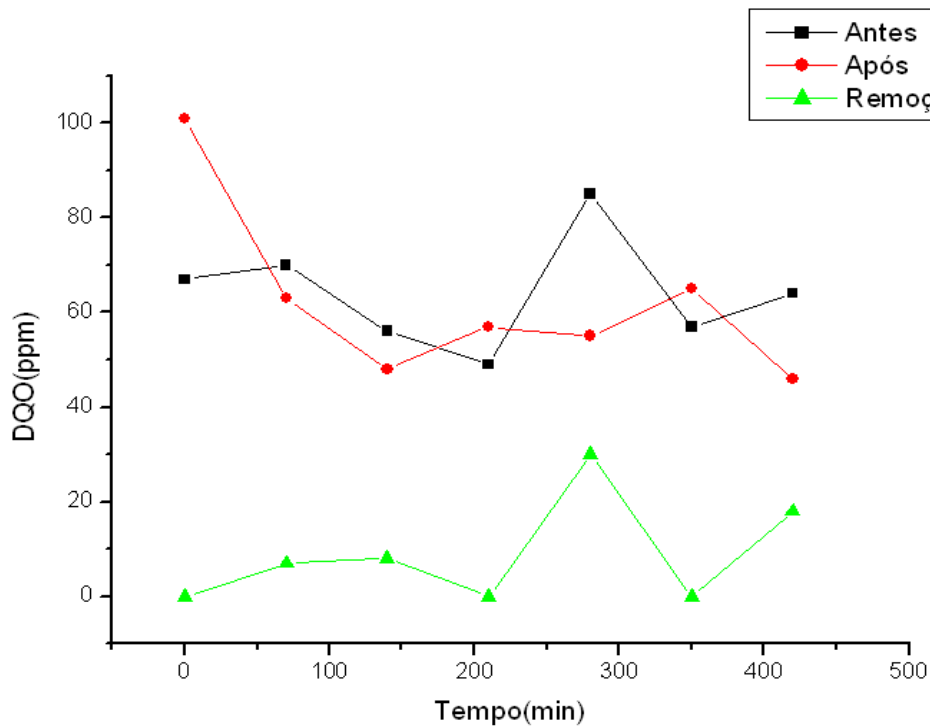
Fonte: Autor (2012).

A partir dos resultados mostrados na tabela 4 pode-se notar que a DQO equivale a 10,78% da concentração teórica. Esses valores serviram como base para o preparo das soluções utilizadas durante todo o trabalho.

4.2.3 Testes para avaliação da adsorção de fenol

Estes testes foram desenvolvidos, no sentido de avaliar a eficiência do carvão de bambu na adsorção e conseqüentemente na remoção de fenol. A figura 10 mostra que nas condições utilizadas a eficiência de remoção de fenol foi muito baixa, porém, sendo o fenol um composto representativo dos compostos orgânicos presente na água de produção de petróleo, decidiu-se continuar os estudos adicionando este composto ao efluente simulado.

Figura 10 – Variação da DQO da solução em função do tempo de passagem da solução pela coluna de carvão. Concentração de fenol: 100 mg L⁻¹ e vazão: 1,8 Lh⁻¹



Fonte: Autor (2012).

4.3 Investigação da capacidade de adsorção de fenol e óleo diesel em carvão de bambu

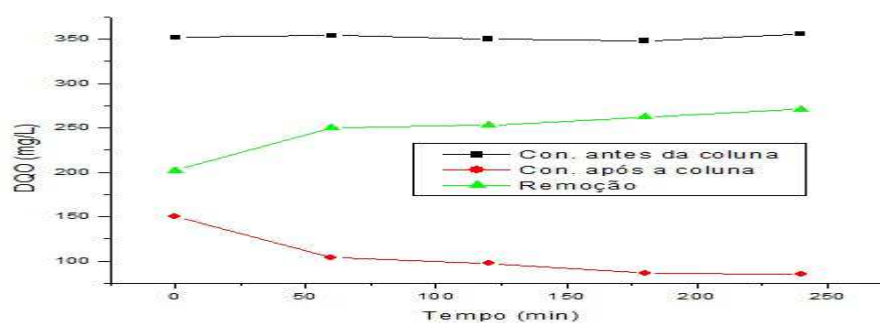
Nas tabelas 5 a 12 e nas figuras 11 a 18 são apresentados os dados de DQO em função do tempo em que o efluente sintético passou pela coluna de carvão e o percentual da redução da DQO.

Tabela 5 – Dados da DQO da solução em função do tempo de passagem da solução pela coluna de carvão. Concentração de fenol: 20 mg L⁻¹; Concentração de óleo diesel: 300 mg L⁻¹; vazão: 0,8 Lh⁻¹; pH = 3,5 Ensaio 1 do planejamento fatorial.

| Tempo (min) | DQO Antes (mgL ⁻¹) | DQO Após (mgL ⁻¹) | Remoção (%) |
|-------------|--------------------------------|-------------------------------|-------------|
| 0 | 352 | 150 | 57,4 |
| 60 | 354 | 104 | 70,6 |
| 120 | 350 | 97 | 72,3 |
| 180 | 348 | 86 | 75,3 |
| 240 | 356 | 85 | 76,2 |

Fonte: Autor (2012).

Figura 11 – Dados da DQO da solução em função do tempo de passagem da solução pela coluna de carvão. Concentração de fenol: 20 mg L⁻¹; Concentração de óleo diesel: 300 mg L⁻¹; vazão: 0,8 Lh⁻¹; pH = 3,5 Ensaio 1 do planejamento fatorial.



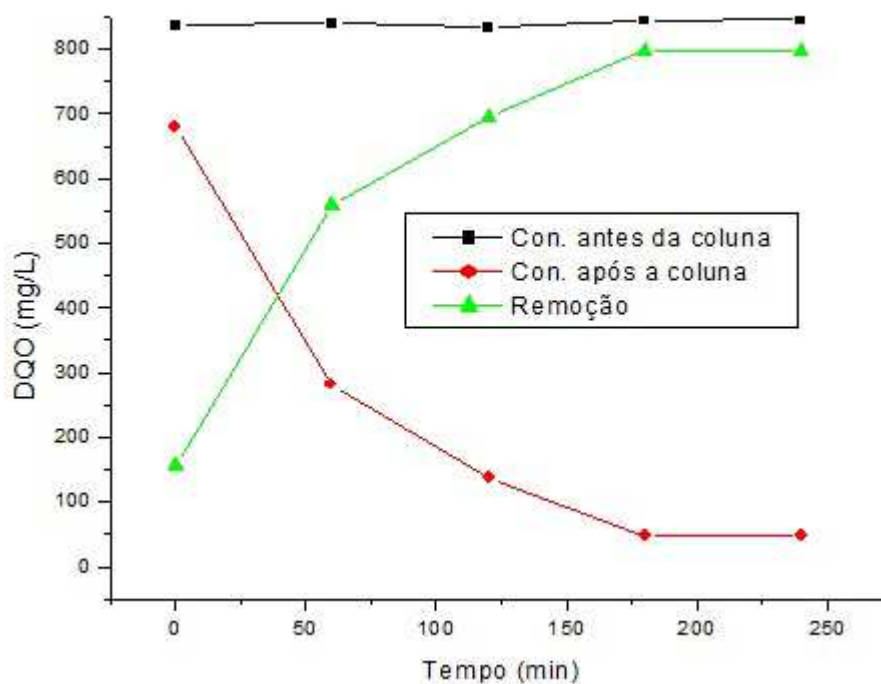
Fonte: Autor (2012).

Tabela 6 – Dados da DQO da solução em função do tempo de passagem da solução pela coluna de carvão. Concentração de fenol: 100 mg L⁻¹; Concentração de óleo diesel: 700 mg L⁻¹; vazão: 0,8 Lh⁻¹. pH=3,5. Ensaio 2 do planejamento fatorial.

| Tempo (min) | DQO Antes (mgL ⁻¹) | DQO Após (mgL ⁻¹) | Remoção (%) |
|----------------|-----------------------------------|----------------------------------|----------------|
| 0 | 836 | 679 | 18,8 |
| 60 | 840 | 282 | 66,4 |
| 120 | 834 | 138 | 83,5 |
| 180 | 845 | 47 | 94,4 |
| 240 | 846 | 49 | 94,2 |

Fonte: Autor (2012).

Figura 12 – Dados da DQO da solução em função do tempo de passagem da solução pela coluna de carvão. Concentração de fenol: 100 mg L⁻¹; Concentração de óleo diesel: 700 mg L⁻¹; vazão: 0,8 Lh⁻¹. pH=3,5. Ensaio 2 do planejamento fatorial.



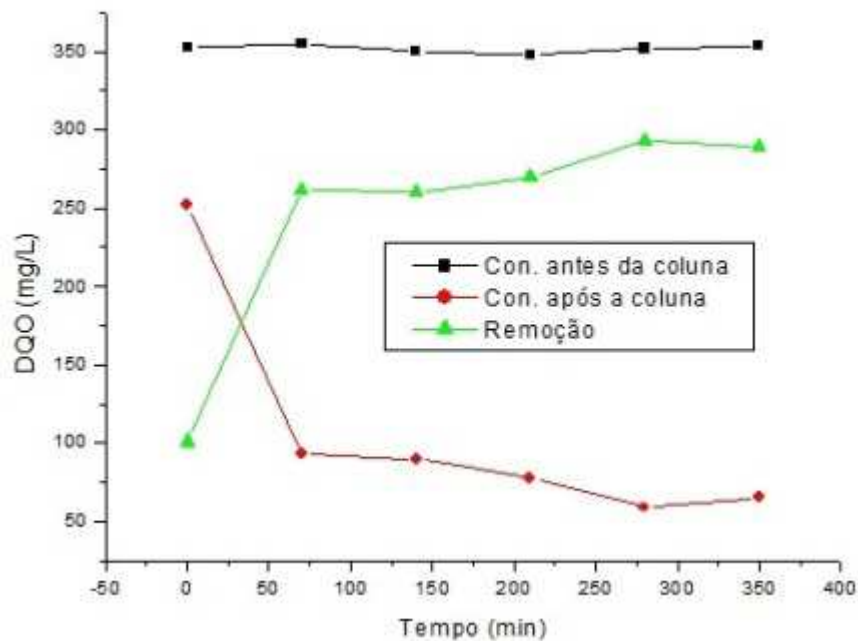
Fonte: Autor (2012).

Tabela 7 – Dados da DQO da solução em função do tempo de passagem da solução pela coluna de carvão. Concentração de fenol: 20 mg L⁻¹; Concentração de óleo diesel: 300 mg L⁻¹; vazão: 1,8 Lh⁻¹, pH= 3,5. Ensaio 3 do planejamento fatorial.

| Tempo (min) | DQO Antes (mgL ⁻¹) | DQO Após (mgL ⁻¹) | Remoção (%) |
|----------------|-----------------------------------|----------------------------------|----------------|
| 0 | 353 | 252 | 28,6 |
| 70 | 355 | 93 | 73,8 |
| 140 | 350 | 90 | 74,3 |
| 210 | 348 | 78 | 77,6 |
| 280 | 352 | 59 | 83,2 |
| 350 | 354 | 65 | 81,6 |

Fonte: Autor (2012).

Figura 13 – Dados da DQO da solução em função do tempo de passagem da solução pela coluna de carvão. Concentração de fenol: 20 mg L⁻¹; Concentração de óleo diesel: 300 mg L⁻¹; vazão: 1,8 Lh⁻¹, pH= 3,5. Ensaio 3 do planejamento fatorial



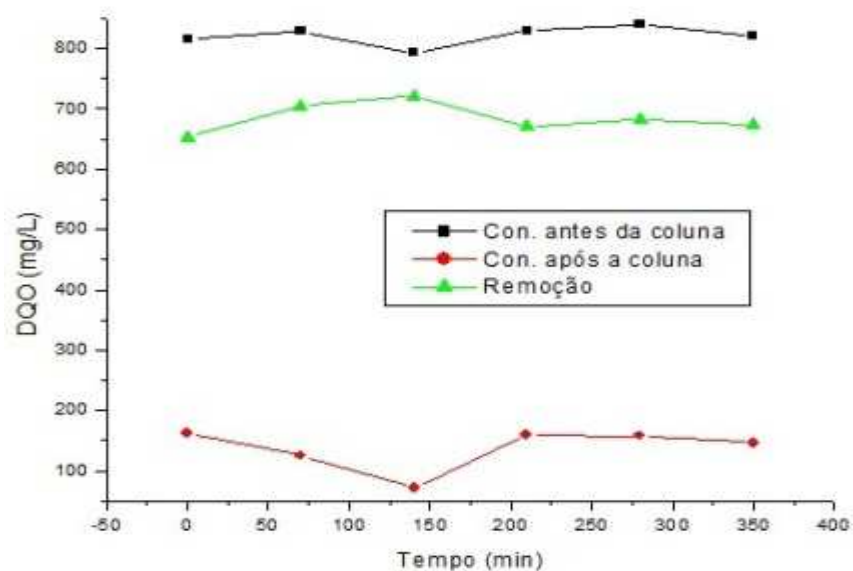
Fonte: Autor (2012).

Tabela 8 – Dados da DQO da solução em função do tempo de passagem da solução pela coluna de carvão. Concentração de fenol: 100 mg L⁻¹; Concentração de óleo diesel: 700 mg L⁻¹; vazão: 1,8 Lh⁻¹, pH = 3,5. Ensaio 4 do planejamento fatorial.

| Tempo (min) | DQO Antes (mgL ⁻¹) | DQO Após (mgL ⁻¹) | Remoção (%) |
|-------------|--------------------------------|-------------------------------|-------------|
| 0 | 815 | 162 | 80,1 |
| 70 | 829 | 125 | 84,9 |
| 140 | 793 | 72 | 90,9 |
| 210 | 830 | 160 | 80,7 |
| 280 | 840 | 158 | 81,2 |
| 350 | 820 | 146 | 82,2 |

Fonte: Autor (2012).

Figura 14 – Dados da DQO da solução em função do tempo de passagem da solução pela coluna de carvão. Concentração de fenol: 100 mg L⁻¹; Concentração de óleo diesel: 700 mg L⁻¹; vazão: 1,8 Lh⁻¹, pH = 3,5. Ensaio 4 do planejamento fatorial.



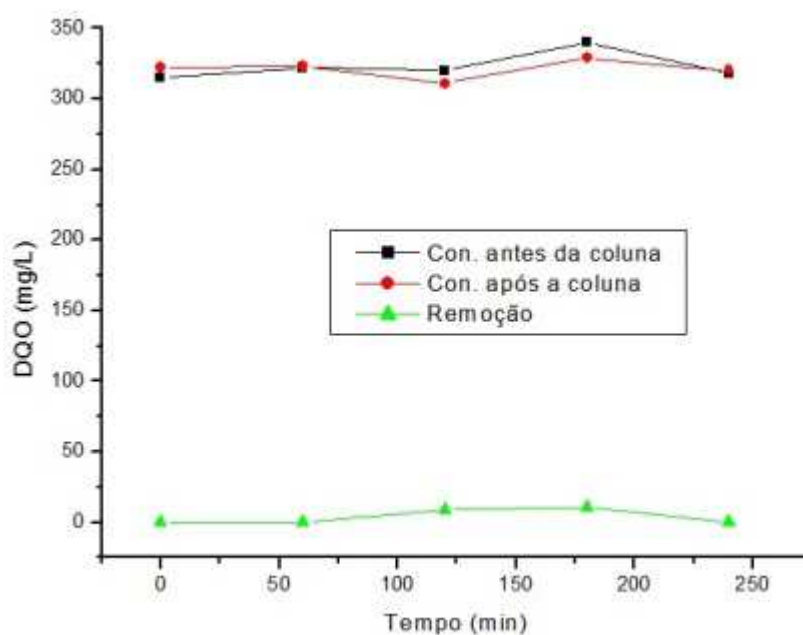
Fonte: Autor (2012).

Tabela 9 – Dados da DQO da solução em função do tempo de passagem da solução pela coluna de carvão. Concentração de fenol: 20 mg L⁻¹; Concentração de óleo diesel: 300 mg L⁻¹; vazão: 0,8 Lh⁻¹, pH = 11,5. Ensaio 5 do planejamento fatorial.

| Tempo (min) | DQO Antes (mgL ⁻¹) | DQO Após (mgL ⁻¹) | Remoção (%) |
|----------------|-----------------------------------|----------------------------------|----------------|
| 0 | 315 | 322 | - |
| 60 | 322 | 323 | - |
| 120 | 320 | 311 | 2,8 |
| 180 | 340 | 329 | 3,2 |
| 240 | 318 | 320 | - |

Fonte: Autor (2012).

Figura 15 - Dados da DQO da solução em função do tempo de passagem da solução pela coluna de carvão. Concentração de fenol: 20 mg L⁻¹; Concentração de óleo diesel: 300 mg L⁻¹; vazão: 0,8 Lh⁻¹, pH = 11,5. Ensaio 5 do planejamento fatorial.



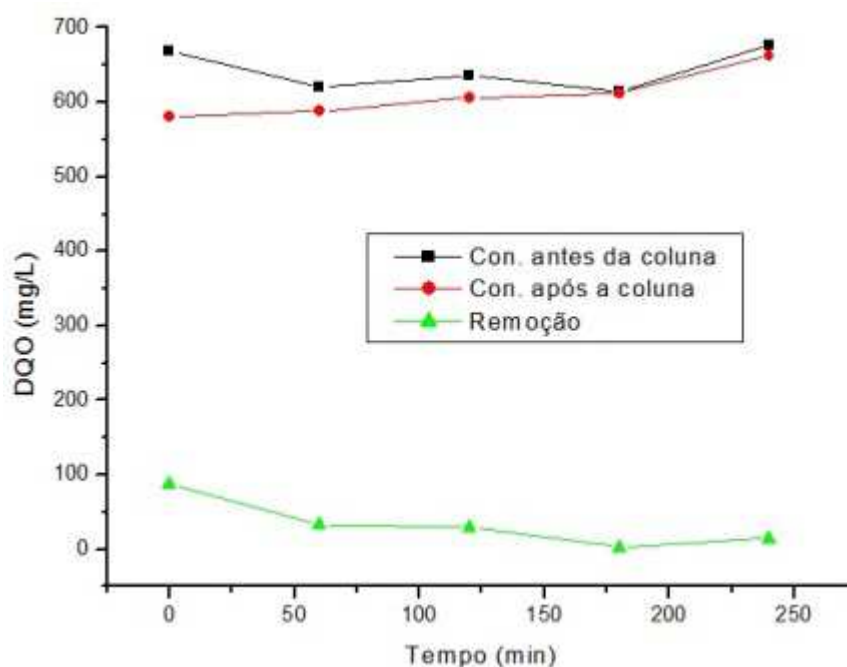
Fonte: Autor (2012).

Tabela 10 – Dados da DQO da solução em função do tempo de passagem da solução pela coluna de carvão. Concentração de fenol: 100 mg L⁻¹; Concentração de óleo diesel: 700 mg L⁻¹; vazão: 0,8 Lh⁻¹, pH = 11,5. Ensaio 6 do planejamento fatorial.

| Tempo (min) | DQO Antes (mgL ⁻¹) | DQO Após (mgL ⁻¹) | Remoção (%) |
|-------------|--------------------------------|-------------------------------|-------------|
| 0 | 668 | 580 | 13,2 |
| 60 | 621 | 588 | 5,3 |
| 120 | 636 | 606 | 4,7 |
| 180 | 615 | 612 | 0,5 |
| 240 | 677 | 662 | 2,2 |

Fonte: Autor (2012).

Figura 16 - Dados da DQO da solução em função do tempo de passagem da solução pela coluna de carvão. Concentração de fenol: 100 mg L⁻¹; Concentração de óleo diesel: 700 mg L⁻¹; vazão: 0,8 Lh⁻¹, pH = 11,5. Ensaio 6 do planejamento fatorial.



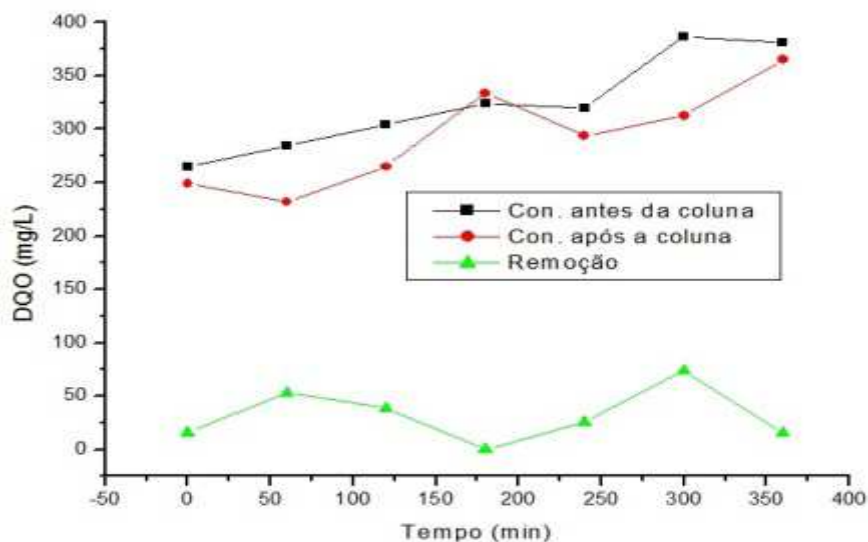
Fonte: Autor (2012).

Tabela 11 – Dados da DQO da solução em função do tempo de passagem da solução pela coluna de carvão. Concentração de fenol: 20 mg L⁻¹; Concentração de óleo diesel: 300 mg L⁻¹; vazão: 1,8 Lh⁻¹, pH = 11,5. Ensaio 7 do planejamento fatorial.

| Tempo (min) | DQO Antes (mgL ⁻¹) | DQO Após (mgL ⁻¹) | Remoção (%) |
|----------------|-----------------------------------|----------------------------------|----------------|
| 0 | 265 | 249 | 6,1 |
| 60 | 285 | 232 | 18,6 |
| 120 | 304 | 265 | 12,8 |
| 180 | 324 | 334 | - |
| 240 | 320 | 294 | 8,2 |
| 300 | 387 | 313 | 19,2 |
| 360 | 381 | 356 | 6,6 |

Fonte: Autor (2012).

Figura 17 - Dados da DQO da solução em função do tempo de passagem da solução pela coluna de carvão. Concentração de fenol: 20 mg L⁻¹; Concentração de óleo diesel: 300 mg L⁻¹; vazão: 1,8 Lh⁻¹, pH = 11,5. Ensaio 7 do planejamento fatorial.



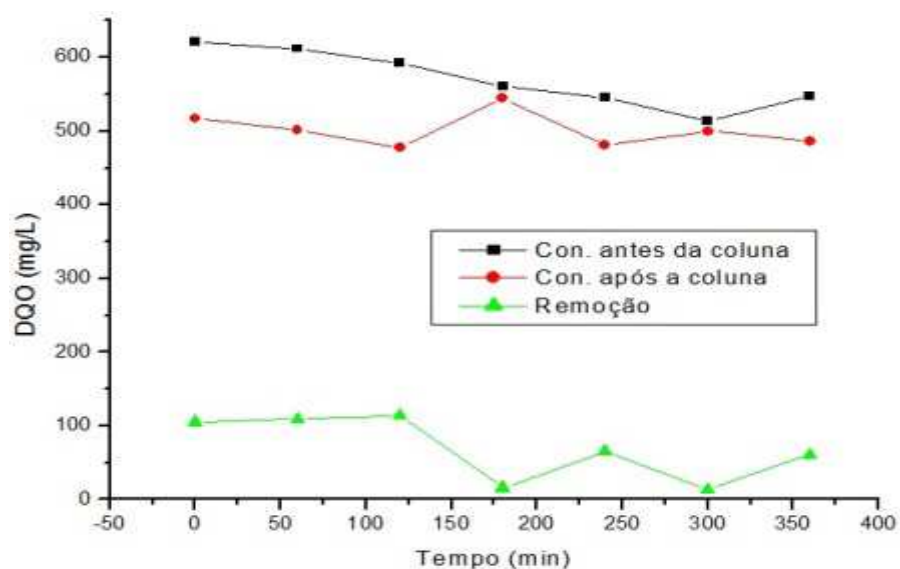
Fonte: Autor (2012).

Tabela 12 – Dados da DQO da solução em função do tempo de passagem da solução pela coluna de carvão. Concentração de fenol: 100 mg L⁻¹; Concentração de óleo diesel: 700 mg L⁻¹; vazão: 1,8 Lh⁻¹, pH = 11,5. Ensaio 8 do planejamento fatorial.

| Tempo (min) | DQO Antes (mgL ⁻¹) | DQO Após (mgL ⁻¹) | Remoção (%) |
|----------------|-----------------------------------|----------------------------------|----------------|
| 0 | 622 | 517 | 16,9 |
| 60 | 612 | 502 | 18,0 |
| 120 | 592 | 478 | 19,3 |
| 180 | 561 | 545 | 2,9 |
| 240 | 546 | 481 | 12,0 |
| 300 | 513 | 500 | 2,5 |
| 360 | 547 | 486 | 11,2 |

Fonte: Autor (2012).

Figura 18 - Dados da DQO da solução em função do tempo de passagem da solução pela coluna de carvão. Concentração de fenol: 100 mg L⁻¹; Concentração de óleo diesel: 700 mg L⁻¹; vazão: 1,8 Lh⁻¹, pH = 11,5. Ensaio 8 do planejamento fatorial.



Fonte: Autor (2012).

Para os ensaios de 1 a 4 pode-se observar a redução significativa da DQO atingindo a eficiência de aproximadamente 75%; 94%, 80% e 84% para os ensaios 1, 2, 3 e 4 respectivamente, indicando a eficiência da coluna na remoção dos poluentes (óleo diesel e fenol) no tratamento do efluente sintético. Para estes ensaios observou-se que após 120 minutos a redução da DQO se mantém constante, este limite de eficiência pode estar associado ao limite de preenchimento dos sítios de adsorção.

Para os ensaios de 5 a 8 do planejamento experimental verificou-se baixa ou nenhuma eficiência do sistema na remoção dos compostos poluentes, tendo sido obtido a redução máxima de 19,3% para os ensaios 7 e 8.

Avaliando-se os parâmetros estudados, observa-se que a concentração do poluente e a vazão do sistema influenciam na eficiência do tratamento do efluente, no entanto, o pH tem influência muito mais significativa no processo de adsorção. De fato, observando-se, os dados dos ensaios 1 a 4 que foram conduzidos em meio ácido a eficiência foi muito superior aos ensaios realizados em pH básico (5 a 8). Isto porque o pH afeta a carga superficial do adsorvente (SWAMINATHAN; SOPHIA; SANDHYA, 2005). Este fato favorece a interação eletrostática com o adsorvato, principalmente se os mesmos forem de natureza polar.

Podemos acrescentar também que a maioria do volume de microporos em carvão ativado (em torno de 80%, possuem diâmetros menores que mais ou menos 8 angstroms, enquanto o diâmetro da molécula de fenol é em torno de 6 angstroms (POLAT,H.; MOLVA; POLAT, M., 2006). Esse fato dificultaria a difusão desse aromático através do carvão, se restringindo à área superficial. No caso do carvão utilizado em nossa pesquisa, observamos rachaduras de dimensões macro, permitindo assim, o acesso da molécula de fenol às superfícies internas do carvão. Essas observações podem se estender também para as gotículas de óleo diesel. Ainda com relação ao fenol, podemos considerar uma possível interação entre as moléculas de fenol e a superfície do carvão através do grupo -OH do fenol e os átomos de oxigênio localizados nessa superfície. Fato esse observado por Polat, H., Molva e Polat, M. (2006).

A tabela 13 apresenta a capacidade de adsorção do carvão de bambu para todas as condições estudadas.

Nessa tabela pode ser visto que a capacidade de sorção aumenta significativamente em pH ácido e com o aumento da concentração inicial do poluente, tendo atingido o valor máximo de 1,5 mg DQO g⁻¹ carvão. A capacidade de sorção de 1,50 mgg⁻¹ é baixa em comparação com a capacidade de sorção dos carvões ativados (100-300 mg de fenol g⁻¹). A eficiência do carvão ativado provavelmente é devido à elevada área superficial na ordem de 1000 m² g⁻¹.

Tabela 13 - Capacidade de sorção em função das condições experimentais.

| | Remoção da DQO (mg)* | Massa de carvão (g) | Capacidade de adsorção (mgg ⁻¹) |
|----------|-------------------------|------------------------|--|
| Ensaio 1 | 262 | 510,10 | 0,51373 |
| Ensaio 2 | 763 | 510,10 | 1,49608 |
| Ensaio 3 | 284 | 510,10 | 0,55686 |
| Ensaio 4 | 770 | 510,10 | 1,5098 |
| Ensaio 5 | 10 | 510,10 | 0,01961 |
| Ensaio 6 | 16 | 510,10 | 0,03137 |
| Ensaio 7 | 41 | 510,10 | 0,08039 |
| Ensaio 8 | 46 | 510,10 | 0,0902 |

Fonte: Autor (2012).

Nota:*Média das três últimas análises.

Foram realizadas análise de espectroscopia na região do UV – VIS para amostras coletadas antes e após a passagem do efluente pela coluna de adsorção. Os espectros dos ensaios 3, 4, 6 e 8 são apresentados nas figuras 19 a 22 respectivamente. Os espectros são identificados através de códigos, onde a primeira

letra acompanhada do número significa o ensaio, a próxima letra significa se a amostra foi coletada antes ou após a passagem através da coluna de sorção, e finalmente a letra T acompanhada do número, significa em que tempo foi coletada a amostra.

Pode-se observar claramente nas figuras 19 e 20, que ocorreu a eliminação da banda de absorção no comprimento de onda em torno de 280 nm, após a passagem da amostra através da coluna de adsorção. Esses quatro espectros representam os ensaios efetuados em meio ácido. Já as figuras 21 e 22 representam os ensaios efetuados em meio básico. Nesse caso observa-se as mesmas bandas de absorção antes e após o processo de adsorção. Essas observações estão de acordo com os resultados da análise de DQO, indicando que em meio ácido as substâncias são removidas da solução após o processo.

Figura 19 – Espectro de UV-VIS para ensaio 3 do planejamento fatorial. A- tempo 0; e B- tempo = 210 min.

(continua)

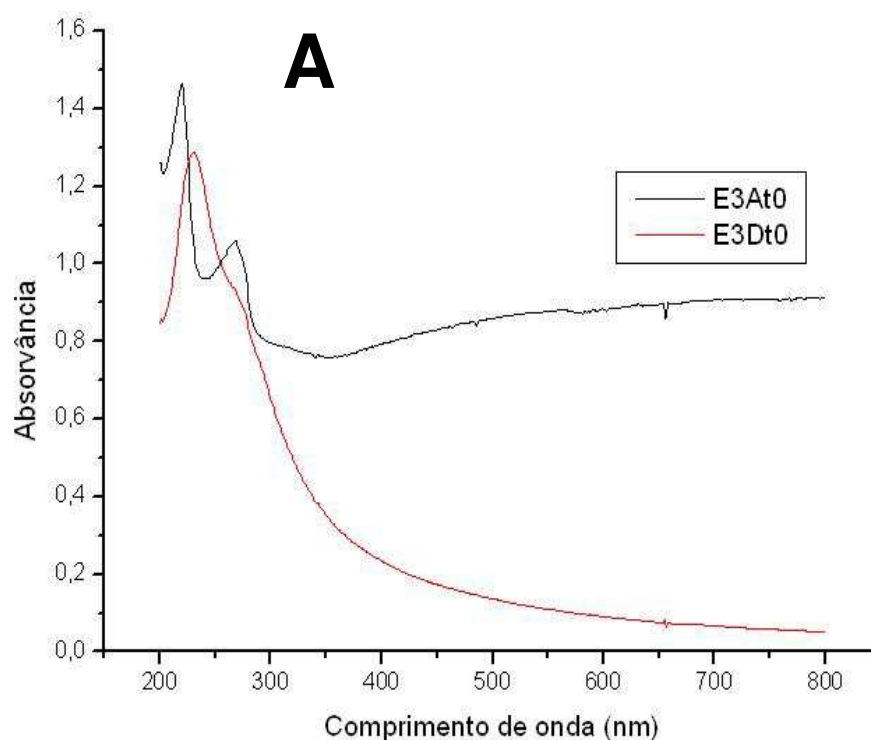
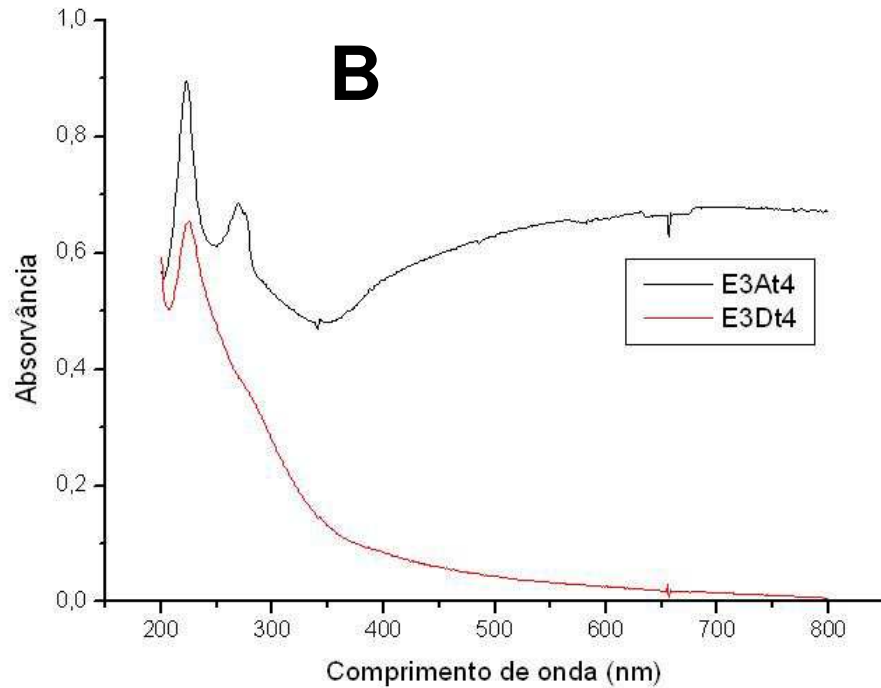


Figura 19 – Espectro de UV-VIS para ensaio 3 do planejamento fatorial. *A*- tempo 0; e *B*- tempo = 210 min.

(conclusão)



Fonte: Autor (2012).

Figura 20 – Espectro de UV-VIS para ensaio 4 do planejamento fatorial. *A*- tempo 0; e *B*- tempo = 280 min.

(continua)

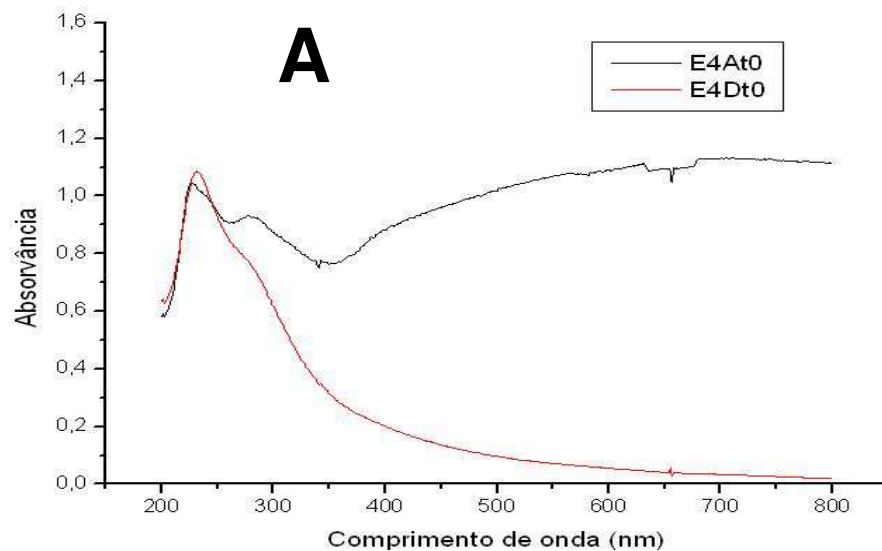
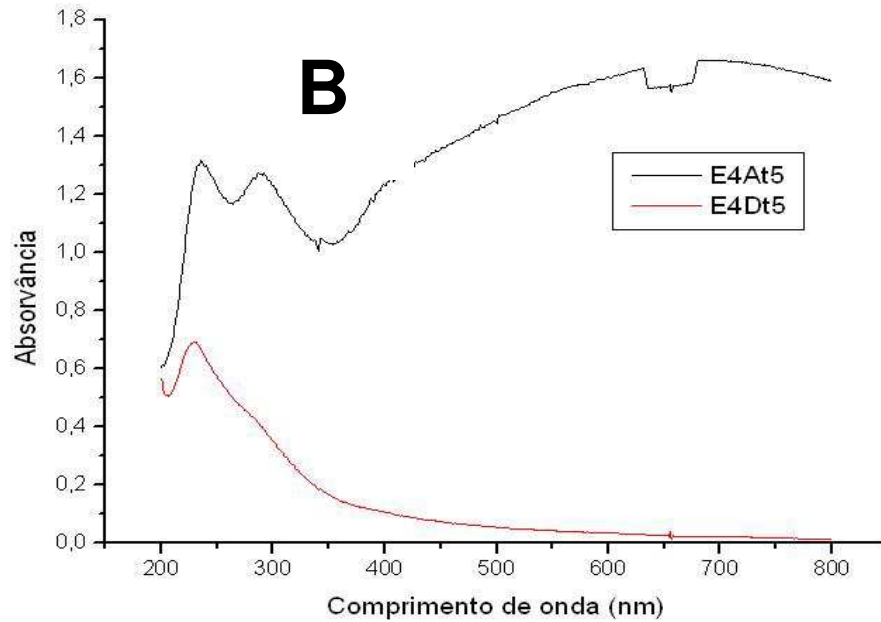


Figura 20 – Espectro de UV-VIS para ensaio 4 do planejamento fatorial. *A*- tempo 0; e *B*- tempo = 280 min.

(conclusão)



Fonte: Autor (2012).

Figura 21 – Espectro de UV-VIS para ensaio 6 do planejamento fatorial. *A*- tempo 0; e *B*- tempo = 180 min.

(continua)

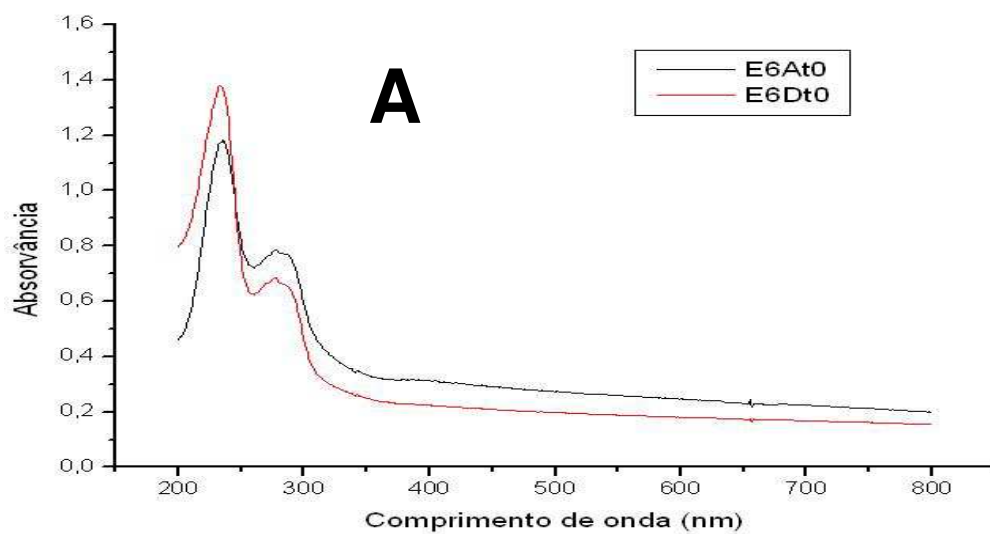
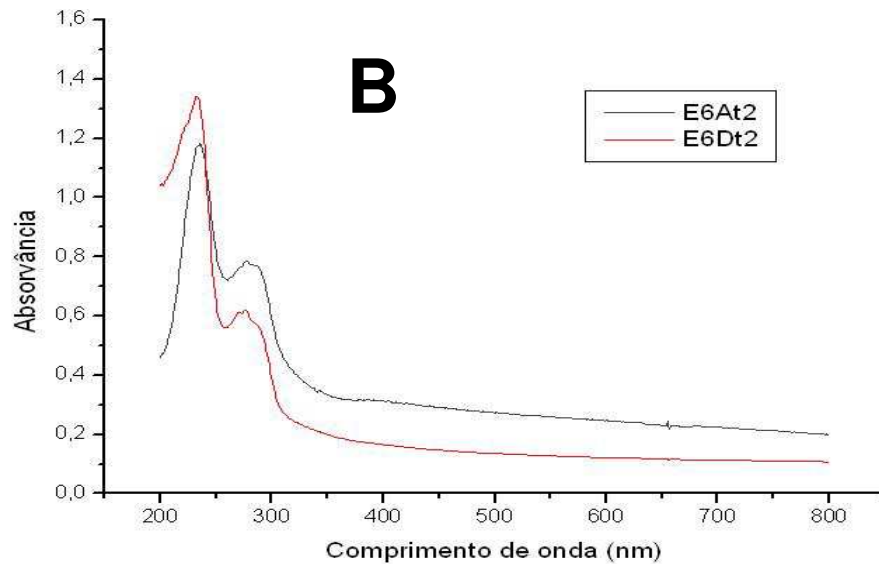


Figura 21 – Espectro de UV-VIS para ensaio 6 do planejamento fatorial. *A*- tempo 0; e *B*- tempo = 180 min.

(conclusão)



Fonte: Autor (2012).

Figura 22 – Espectro de UV-VIS para ensaio 8 do planejamento fatorial. *A*- tempo 0; e *B*- tempo = 240 min.

(continua)

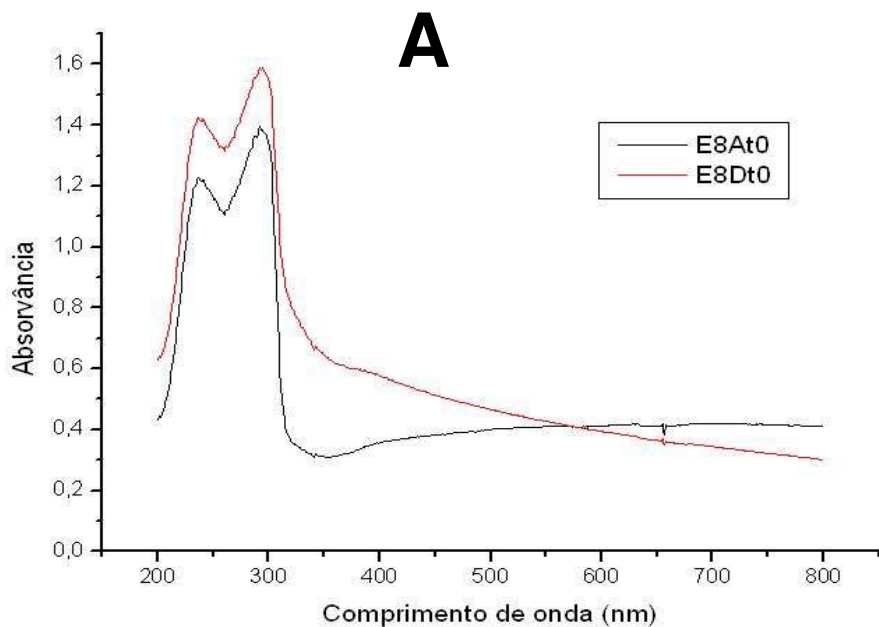
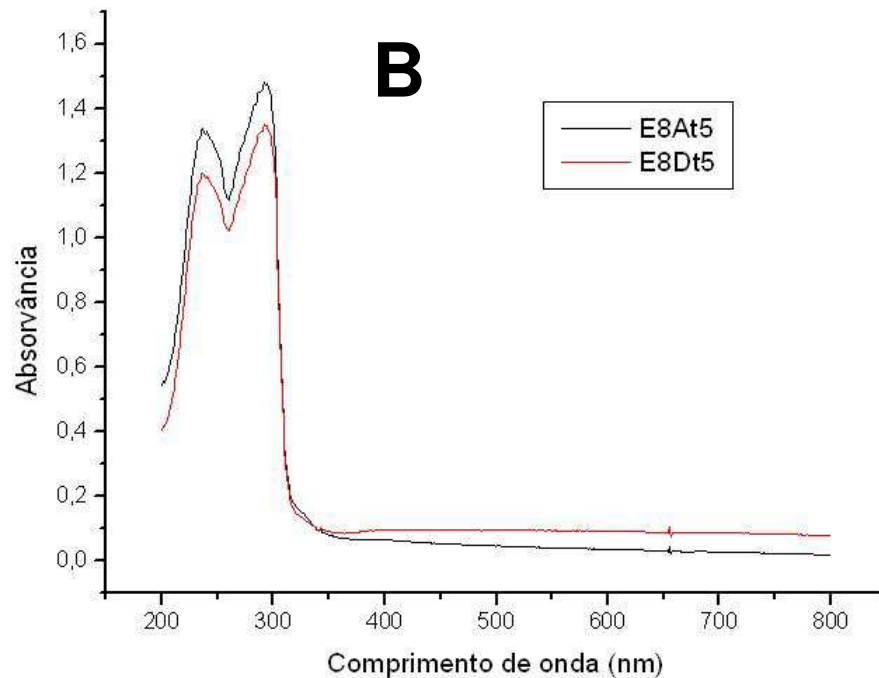


Figura 22 – Espectro de UV-VIS para ensaio 8 do planejamento fatorial. *A*- tempo 0; e *B*- tempo = 240 min.

(conclusão)



Fonte: Autor (2012).

4.4 Cinética de sorção

O estudo da cinética de sorção foi conduzido em nossa pesquisa, por conta de sua importância no planejamento de uma planta piloto. O estudo da cinética do processo de sorção nos dá subsídios quanto a capacidade de sorção do adsorvente tamanho de poros, e principalmente a natureza da etapa limitante de velocidade.

As tabelas de 14 a 17 apresentam os valores numéricos da DQO em cada tempo, os quais são apresentados através de gráficos nas figuras de 23 a 26.

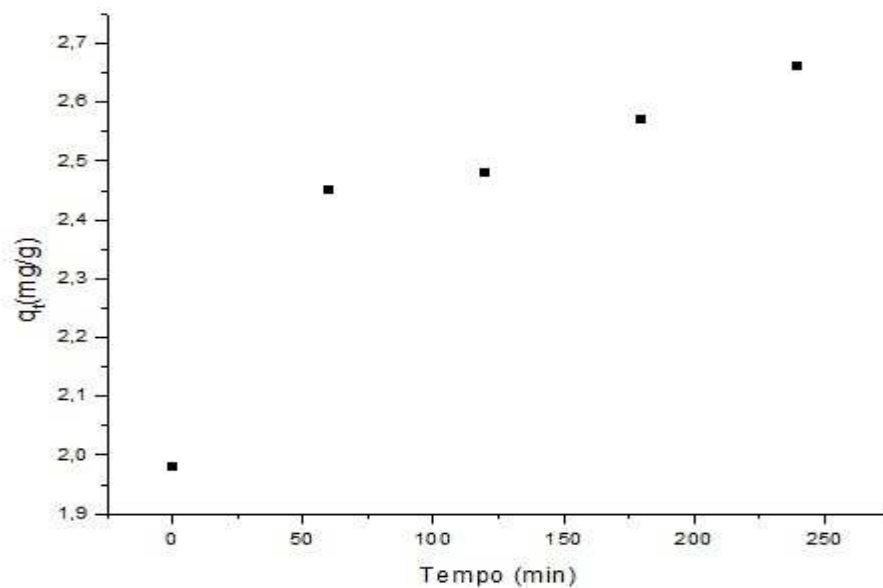
Tabela 14 – Dados do ensaio 1 do planejamento fatorial

| Tempo (min) | q_i (mg) | q_f (mg) | $[q_i - q_f]$ (mg) | m_{ads} (g) | q_t (mg g ⁻¹) |
|-------------|------------|------------|--------------------|---------------|-----------------------------|
| 0 | 1760 | 750 | 1010 | 510,10 | 1,98 |
| 60 | 1770 | 520 | 1250 | 510,10 | 2,45 |
| 120 | 1750 | 485 | 1265 | 510,10 | 2,48 |
| 180 | 1740 | 430 | 1310 | 510,10 | 2,57 |
| 240 | 1780 | 425 | 1355 | 510,10 | 2,66 |

Fonte: Autor (2012).

Onde q_i é a DQO da solução antes de passar pela coluna; q_f a DQO da solução após a passagem pela coluna; m_{ads} é a massa do adsorvente (carvão) e q_t é a relação entre a redução da DQO devido a adsorção do poluente (óleo diesel e fenol) pela massa do adsorvente.

Figura 23 – Dados cinéticos para ensaio 1 do planejamento fatorial



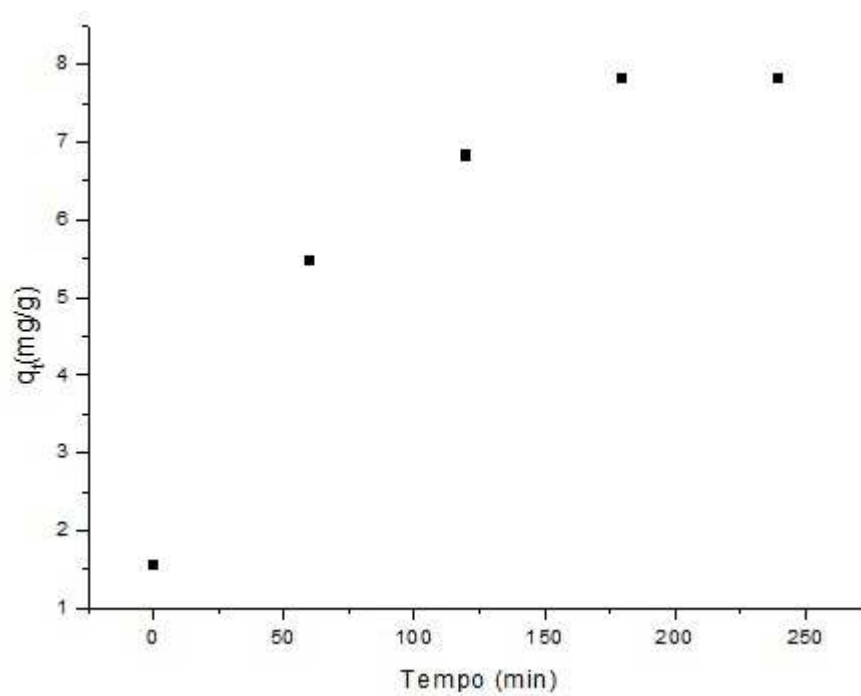
Fonte: Autor (2012).

Tabela 15 – Dados do ensaio 2 do planejamento fatorial

| Tempo(min) | q_i (mg) | q_f (mg) | $[q_i - q_f]$ (mg) | m_{ads} (g) | q_t (mgg^{-1}) |
|------------|------------|------------|--------------------|---------------|----------------------|
| 0 | 4180 | 3395 | 785 | 510,10 | 1,54 |
| 60 | 4200 | 1410 | 2790 | 510,10 | 5,47 |
| 120 | 4170 | 690 | 3480 | 510,10 | 6,82 |
| 180 | 4225 | 235 | 3990 | 510,10 | 7,82 |
| 240 | 4230 | 245 | 3985 | 510,10 | 7,81 |

Fonte: Autor (2012).

Figura 24 – Dados cinéticos para ensaio 2 do planejamento fatorial



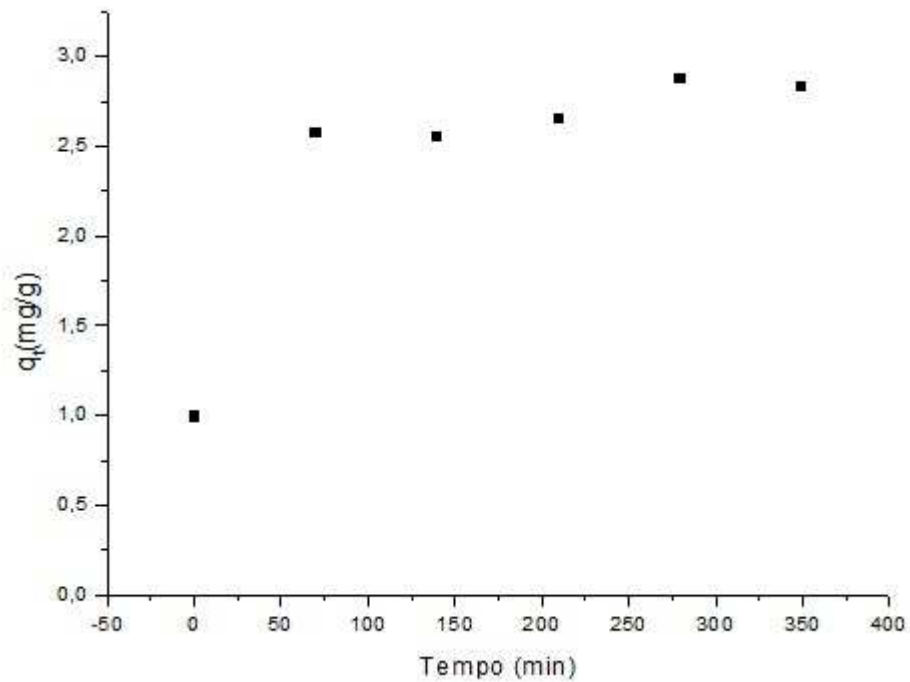
Fonte: Autor (2012).

Tabela 16 – Dados do ensaio 3 do planejamento fatorial

| Tempo(min) | q_i (mg) | q_f (mg) | $[q_i - q_f]$ (mg) | m_{ads} (g) | q_t (mgg ⁻¹) |
|------------|------------|------------|--------------------|---------------|----------------------------|
| 0 | 1765 | 1260 | 505 | 510,10 | 0,99 |
| 70 | 1775 | 465 | 1310 | 510,10 | 2,57 |
| 140 | 1750 | 450 | 1300 | 510,10 | 2,55 |
| 210 | 1740 | 390 | 1350 | 510,10 | 2,65 |
| 280 | 1760 | 295 | 1465 | 510,10 | 2,87 |
| 350 | 1770 | 325 | 1445 | 510,10 | 2,83 |

Fonte: Autor (2012).

Figura 25 – Dados cinéticos para ensaio 3 do planejamento fatorial



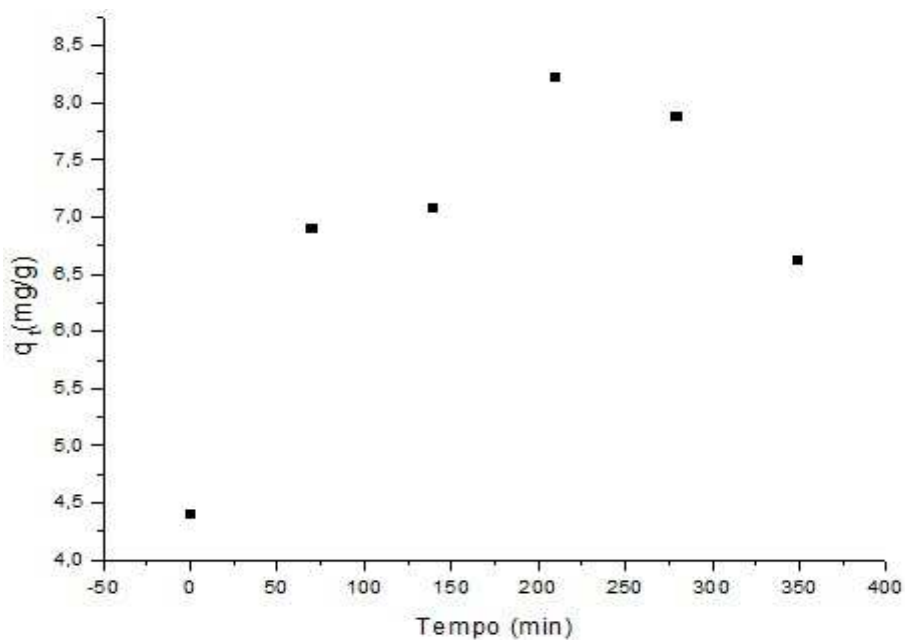
Fonte: Autor (2012).

Tabela 17 – Dados do ensaio 4 do planejamento fatorial

| Tempo(min) | q_i (mg) | q_f (mg) | $[q_i - q_f]$ (mg) | m_{ads} (g) | q_t (mg g ⁻¹) |
|------------|------------|------------|--------------------|---------------|-----------------------------|
| 0 | 4075 | 1831 | 2244 | 510,10 | 4,40 |
| 70 | 4145 | 625 | 3520 | 510,10 | 6,90 |
| 140 | 3965 | 360 | 3605 | 510,10 | 7,07 |
| 210 | 4993 | 800 | 4193 | 510,10 | 8,22 |
| 280 | 4350 | 331 | 4019 | 510,10 | 7,88 |
| 350 | 4100 | 730 | 3370 | 510,10 | 6,61 |

Fonte: Autor (2012).

Figura 26 – Dados cinéticos para ensaio 4 do planejamento fatorial



Fonte: Autor (2012).

Pode-se observar nos dados apresentados nas tabelas e nos gráficos que o equilíbrio do sistema foi atingido nos tempos entre 180 e 280 minutos para todas as condições experimentais.

O processo de sorção em sólidos porosos acontece através das seguintes etapas:

- Movimentação das moléculas do fluido para a superfície externa do sólido;
- Movimentação das moléculas do adsorvato na interface, e adsorção nos sítios disponíveis na superfície externa do adsorvente;
- Movimentação das moléculas do adsorvato nos poros, e;
- Adsorção do adsorvato nos sítios disponíveis da superfície interna do adsorvente.

Observa-se que a cinética de adsorção é mais rápida inicialmente, por conta do processo ocorrer na superfície externa, para daí tornar-se mais lenta à medida que a adsorção começa a acontecer na superfície interna.

Dentre os modelos utilizados para descrever a capacidade de adsorção em fase líquida, podemos citar o de pseudo-primeira-ordem (LAGERGREN, 1898, apud SWAMINATHAN; SOPHIA; SANDHYA, 2005) e o de pseudo-segunda-ordem (HO; MCKAY, 1998), representados em sua forma linear através das equações 01 e 02, respectivamente:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - (k_1/2,303).t \quad (01)$$

$$t/q_t = 1/k_2 q_e^2 + (1/q_e).t \quad (02)$$

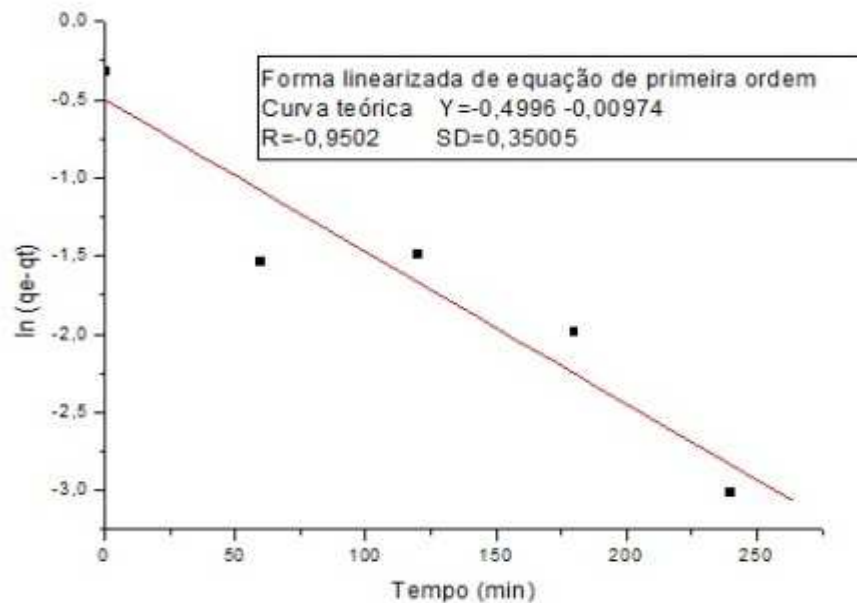
As tabelas de 18 a 21 representam os valores numéricos que geraram as curvas das figuras 27 a 30 para pseudo-primeira-ordem.

Tabela 18 – Logaritmo Neperiano da diferença entre a quantidade de óleo diesel e fenol adsorvidos no equilíbrio e a quantidade adsorvida em cada tempo para o ensaio 1 do planejamento fatorial

| Tempo(min) | $q_e(\text{mg g}^{-1})$ | $q_t(\text{mg g}^{-1})$ | $q_e - q_t$ | $\ln(q_e - q_t)$ |
|------------|-------------------------|-------------------------|-------------|------------------|
| 0 | 2,705 | 1,980 | 0,725 | -0,321 |
| 60 | 2,705 | 2,489 | 0,216 | -1,532 |
| 120 | 2,705 | 2,479 | 0,226 | -1,487 |
| 180 | 2,705 | 2,568 | 0,137 | -1,988 |
| 240 | 2,705 | 2,656 | 0,049 | -3,016 |

Fonte: Autor (2012).

Figura 27 – Curva cinética linearizada de pseudo primeira ordem para ensaio 1 do planejamento fatorial



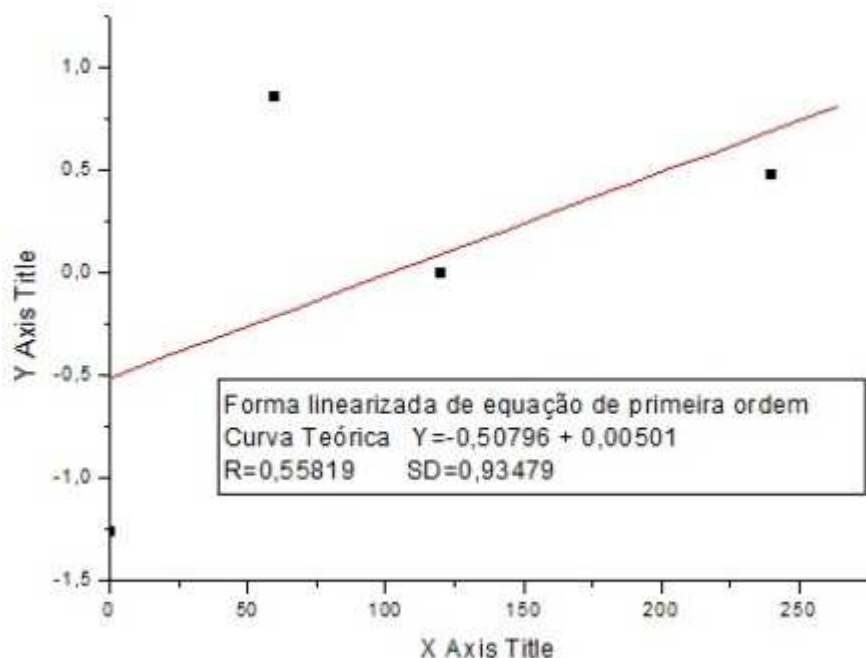
Fonte: Autor (2012).

Tabela 19 – Logaritmo Neperiano da diferença entre a quantidade de óleo diesel e fenol adsorvidos no equilíbrio e a quantidade adsorvida em cada tempo para o ensaio 2 do planejamento fatorial

| Tempo(min) | q_e (mg) | q_t (mg) | $q_e - q_t$ | $\ln(q_e - q_t)$ |
|------------|------------|------------|-------------|------------------|
| 0 | 7,822 | 7,538 | 0,284 | -1,258 |
| 60 | 7,822 | 5,469 | 2,353 | 0,855 |
| 120 | 7,822 | 6,822 | 1,000 | 0 |
| 180 | 7,822 | 7,822 | 0 | |
| 240 | 7,822 | 7,812 | 0,01 | 0,4758 |

Fonte: Autor (2012).

Figura 28 – Curva cinética linearizada de pseudo primeira ordem para ensaio 2 do planejamento fatorial



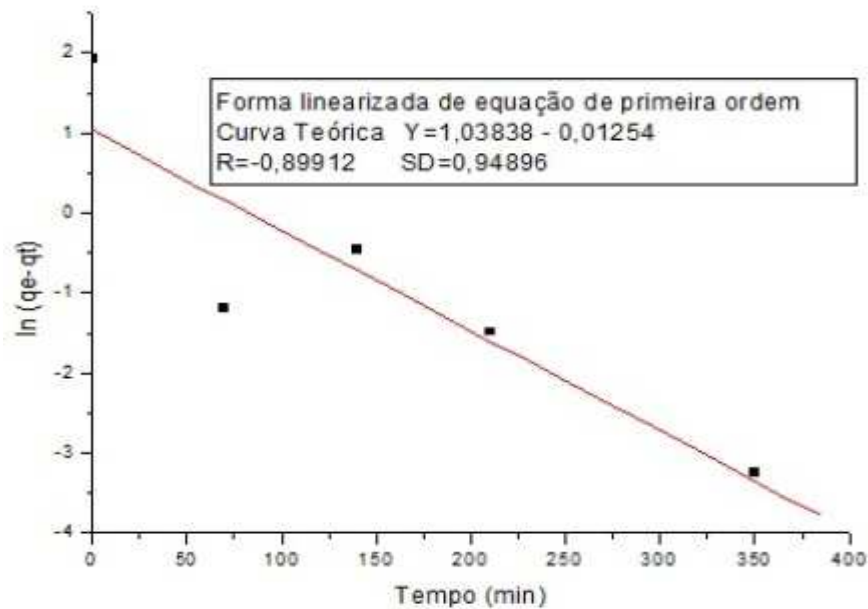
Fonte: Autor (2012).

Tabela 20 – Logaritmo Neperiano da diferença entre a quantidade de óleo diesel e fenol adsorvidos no equilíbrio e a quantidade adsorvida em cada tempo para o ensaio 3 do planejamento fatorial

| Tempo(min) | q_e (mg) | q_t (mg) | $q_e - q_t$ | $\ln(q_e - q_t)$ |
|------------|------------|------------|-------------|------------------|
| 0 | 2,872 | 0,990 | 1,882 | 1,9267 |
| 70 | 2,872 | 2,568 | 0,304 | -1,191 |
| 140 | 2,872 | 2,245 | 0,627 | -0,4668 |
| 210 | 2,872 | 2,646 | 0,226 | -1,4872 |
| 280 | 2,872 | 2,872 | 0 | |
| 350 | 2,872 | 2,833 | 0,039 | -3,2441 |

Fonte: Autor (2012).

Figura 29 – Curva cinética linearizada de pseudo primeira ordem para ensaio 3 do planejamento fatorial



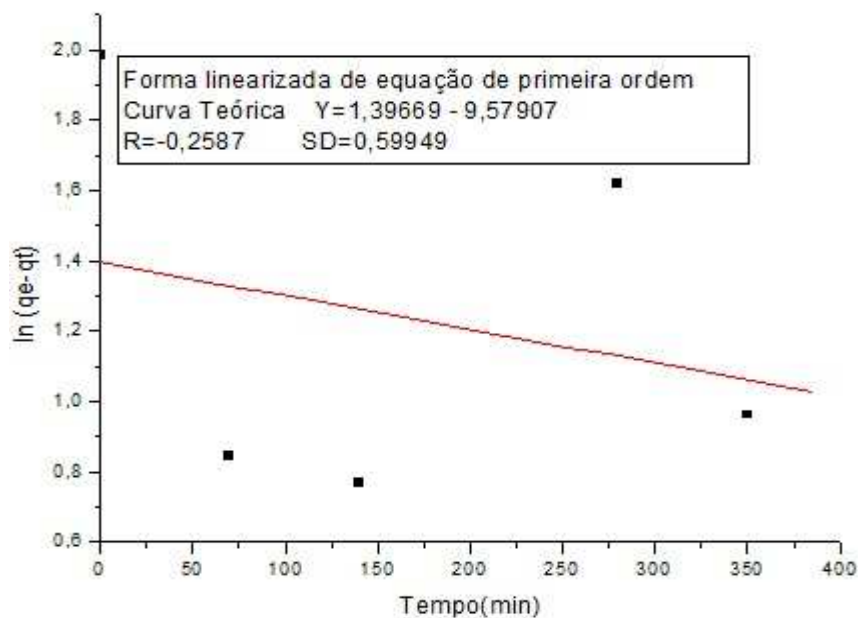
Fonte: Autor (2012).

Tabela 21 – Logaritmo Neperiano da diferença entre a quantidade de óleo diesel e fenol adsorvidos no equilíbrio e a quantidade adsorvida em cada tempo para o ensaio 4 do planejamento fatorial

| Tempo(min) | q_e (mg) | q_t (mg) | $q_e - q_t$ | $\ln(q_e - q_t)$ |
|------------|------------|------------|-------------|------------------|
| 0 | 9,224 | 6,401 | 2,823 | 1,9840 |
| 70 | 9,224 | 6,901 | 2,323 | 0,8428 |
| 140 | 9,224 | 7,067 | 2,157 | 0,7687 |
| 210 | 9,224 | 9,224 | 0 | |
| 280 | 9,224 | 4,166 | 5,058 | 1,6209 |
| 350 | 9,224 | 6,606 | 2,618 | 0,9624 |

Fonte: Autor (2012).

Figura 30 – Curva cinética linearizada de pseudo primeira ordem para ensaio 4 do planejamento fatorial



Fonte: Autor (2012).

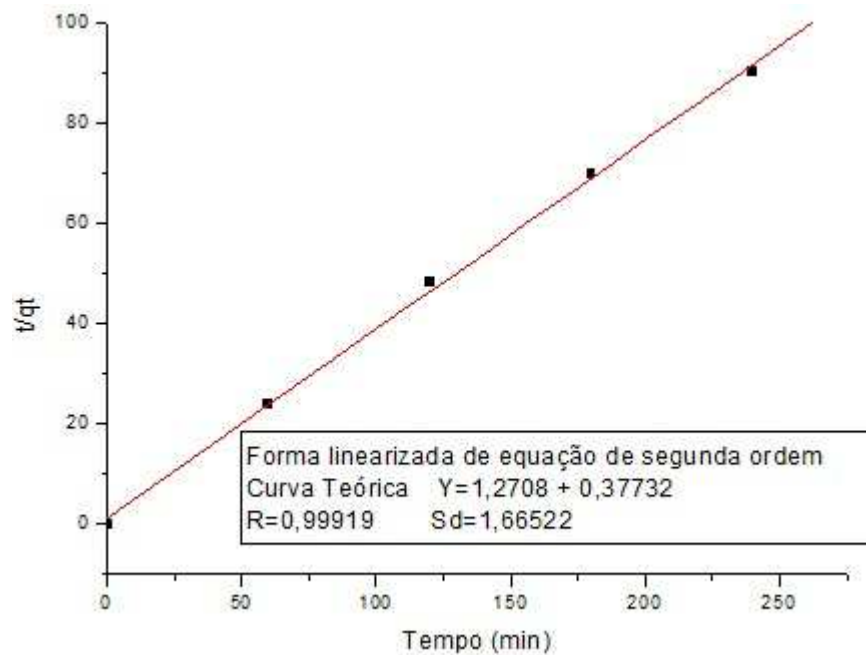
As tabelas de 22 a 25 representam os valores numéricos que geraram as curvas das figuras de 31 a 34 para pseudo-segunda-ordem.

Tabela 22 – Tempo de adsorção por massa de óleo diesel e fenol adsorvidos para o ensaio 1 do planejamento fatorial

| Tempo(min) | t/q _t |
|------------|------------------|
| 0 | 0 |
| 60 | 24,096 |
| 120 | 48,387 |
| 180 | 70,039 |
| 240 | 90,225 |

Fonte: Autor (2012).

Figura 31 – Curva cinética linearizada de pseudo segunda ordem para ensaio 1 do planejamento fatorial



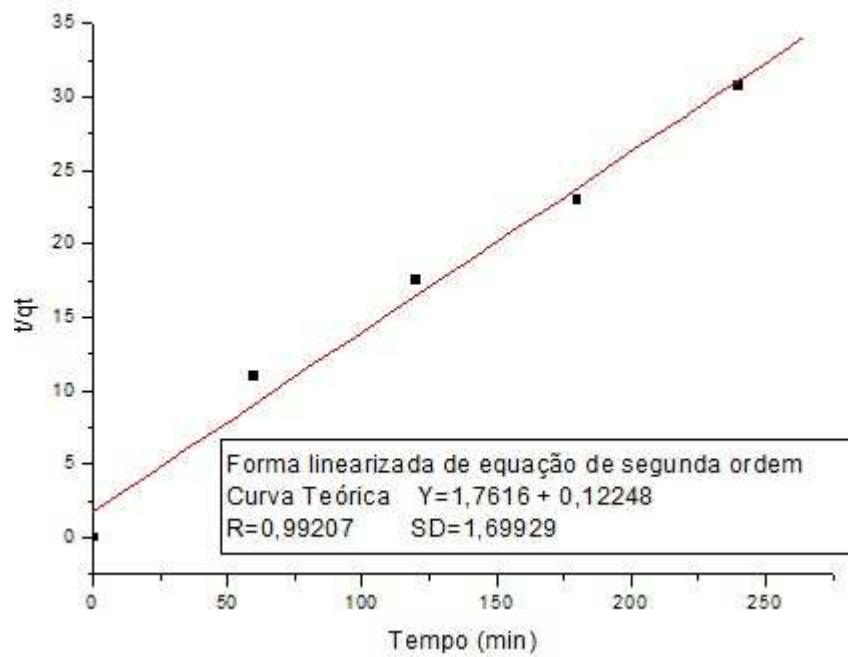
Fonte: Autor (2012).

Tabela 23 – Tempo de adsorção por massa de óleo diesel e fenol adsorvidos para o ensaio 2 do planejamento fatorial

| Tempo(min) | t/q _t |
|------------|------------------|
| 0 | 0 |
| 60 | 10,970 |
| 120 | 17,590 |
| 180 | 23,012 |
| 240 | 30,722 |

Fonte: Autor (2012).

Figura 32 – Curva cinética linearizada de pseudo segunda ordem para ensaio 2 do planejamento fatorial



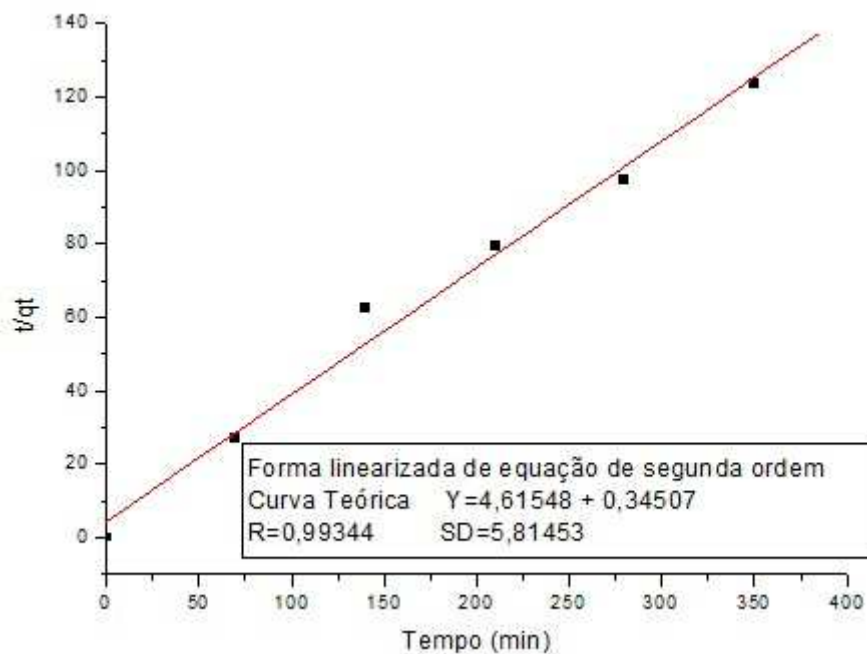
Fonte: Autor (2012).

Tabela 24 – Tempo de adsorção por massa de óleo diesel e fenol adsorvidos para o ensaio 3 do planejamento fatorial

| Tempo(min) | t/q_t |
|------------|---------|
| 0 | 0 |
| 70 | 27,258 |
| 140 | 62,360 |
| 210 | 79,365 |
| 280 | 97,493 |
| 350 | 123,544 |

Fonte: Autor (2012).

Figura 33 – Curva cinética linearizada de pseudo segunda ordem para ensaio 3 do planejamento fatorial



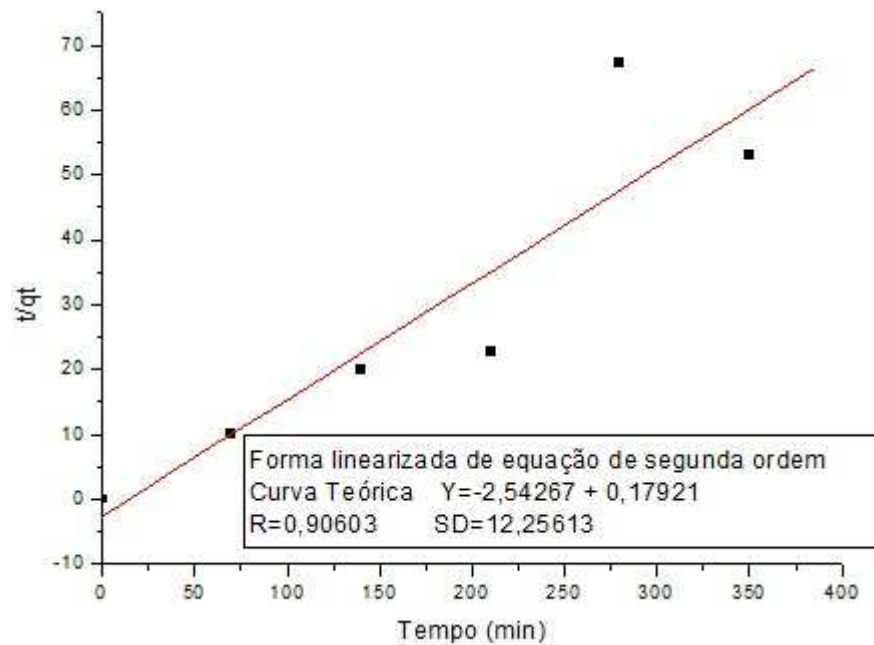
Fonte: Autor (2012).

Tabela 25 – Tempo de adsorção por massa de óleo diesel e fenol adsorvidos para o ensaio 4 do planejamento fatorial

| Tempo(min) | t/q _t |
|------------|------------------|
| 0 | 0 |
| 70 | 10,145 |
| 140 | 19,810 |
| 210 | 22,766 |
| 280 | 67,210 |
| 350 | 52,982 |

Fonte: Autor (2012).

Figura 34 – Curva cinética linearizada de pseudo segunda ordem para ensaio 4 do planejamento fatorial



Fonte: Autor (2012).

Analisando os dados acima, podemos observar através dos valores de R^2 , que para as condições experimentais de nossa pesquisa o modelo que melhor representa nossos dados é o de pseudo-segunda-ordem, já que R^2 aproxima-se da unidade para essa equação.

A tabela 26 faz um comparativo entre os valores de q_e obtido no experimento e q_e calculado para as equações de primeira e segunda ordem, confirmando dessa forma, os resultados obtidos através de gráficos, da melhor representação dos dados no estudo cinético, quando se utiliza a equação de pseudo – segunda ordem.

Tabela 26 – Comparação entre os valores de q_e experimental e q_e calculado para equações de pseudo – primeira ordem e pseudo – segunda ordem

| Ensaio | $q_{e_{exp.}}$ | Pseudo-primeira ordem | | Pseudo-segunda ordem | |
|--------|----------------|-----------------------|---------|----------------------|---------|
| | | $q_{e_{cal.}}$ | R^2 | $q_{e_{cal.}}$ | R^2 |
| 1 | 2,656 | 7,383 | 0,07378 | 2,650 | 0,99919 |
| 2 | 7,822 | 1,661 | 0,55819 | 8,164 | 0,99207 |
| 3 | 2,872 | 2,825 | 0,89912 | 2,898 | 0,99344 |
| 4 | 7,253 | 4,042 | 0,2587 | 5,580 | 0,90603 |

Fonte: Autor (2012).

4.5 Curva de resposta

Com a elaboração dos coeficientes de contrastes da tabela 27 e com os resultados dos ensaios apresentados na tabela 28, efetuamos uma análise estatística dos efeitos.

Tabela 27 – Coeficientes de contrastes para um planejamento fatorial 2^3 completo. A última coluna refere-se aos resultados de remoção máxima obtida em cada ensaio

| Média | 1 | 2 | 3 | 12 | 13 | 23 | 123 | \hat{y} |
|--------------|----------|----------|----------|-----------|-----------|-----------|------------|-----------------------------|
| +1 | -1 | -1 | -1 | +1 | +1 | +1 | -1 | 80,9 |
| +1 | +1 | -1 | -1 | -1 | -1 | +1 | +1 | 94,5 |
| +1 | -1 | +1 | -1 | -1 | +1 | -1 | +1 | 83,2 |
| +1 | +1 | +1 | -1 | +1 | -1 | -1 | -1 | 91,0 |
| +1 | -1 | -1 | +1 | +1 | -1 | -1 | +1 | 3,1 |
| +1 | +1 | -1 | +1 | -1 | +1 | -1 | -1 | 13,2 |
| +1 | -1 | +1 | +1 | -1 | -1 | +1 | -1 | 19,2 |
| +1 | +1 | +1 | +1 | +1 | +1 | +1 | +1 | 19,3 |

Fonte: Autor (2012).

Com os dados acima calculamos os efeitos e a estimativa do erro. Para chegarmos ao erro, calculamos inicialmente a variância como sendo o quadrado da interação 123, considerada desprezível em nossa pesquisa, para experimentos sem repetição (BRUNS; BARROS NETO; SCARMINIO, 2007). Daí, o cálculo do erro como sendo a raiz quadrada da variância. Os valores dos efeitos com seus respectivos erros são apresentados na tabela 28.

Para obtermos o nível de significância, consultamos o valor de t tabelado com (n-1) graus de liberdade e $\alpha=5\%$, o qual tem o valor de 2,36. Observamos, assim, que todos os efeitos possuem valor absoluto superior ao produto do t tabelado pelo erro, exceto a interação 123. Essa condição indica que todos eles são significativos, com exceção da interação 123.

Tabela 28 – Valores dos efeitos com seus respectivos erros.

| Média: | 50,55 ± 0,525 |
|----------------------------|----------------------|
| Efeitos principais: | |
| 1 (Concentração) | 7,90 ± 1,05 |
| 2 (Vazão) | 5,25 ± 1,05 |
| 3 (pH) | -73,7 ± 1,05 |
| Interação de dois fatores: | |
| 12 | -3,95 ± 1,05 |
| 13 | -2,8 ± 1,05 |
| 23 | 5,85 ± 1,05 |
| Interação de três fatores: | |
| 123 | -1,05 ± 1,05 |

Fonte: Autor (2012).

Vale observar que apesar de todos os efeitos serem significativos, o efeito individual do pH se destaca grandemente em relação aos outros, indicando que a eficiência do sistema aumenta significativamente quando o pH muda de 11,5 para 3,5. Esses dados estão totalmente de acordo com os resultados da análise de DQO.

Podemos, assim, a partir dessas conclusões propor um modelo estatístico conforme equação 03.

$$\hat{Y}=50,55 + 3,95x_1 + 2,625x_2 - 36,85x_3 - 1,975x_1x_2 - 1,4x_1x_3 + 2,925x_2x_3, \quad (03)$$

Onde, x_1 , x_2 e x_3 são as três variáveis estudadas concentração de óleo diesel + fenol (mgL^{-1}), vazão (Lh^{-1}) e pH respectivamente.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

5.1 Conclusões

Os resultados mostraram que em um sistema contínuo em leito fixo, o bambu sem um tratamento prévio, pode ser uma boa opção como adsorvente, desde que a solução seja mantida em uma faixa de pH ácido. Isso foi observado através do percentual de remoção quando se trabalhou com pH em torno de 3,5 nos ensaios, onde a retirada de contaminantes chegou a atingir valores próximos de 90%.

A comprovação dos resultados obtidos através das análises de DQO foi observada nos resultados das análises de UV-VIS e dos estudos da cinética de adsorção. Concluimos também, que para nosso sistema a vazão e a concentração inicial da solução têm influência na eficiência, pois os maiores valores de capacidade de adsorção foram conseguidos quando as concentrações iniciais foram mais altas.

Vimos também que com os resultados obtidos podemos montar um modelo estatístico usando-se como variáveis a concentração inicial da solução, a vazão, bem como o pH.

5.2 Sugestões para novas pesquisas

Podemos observar pelos resultados obtidos que podemos ampliar o campo de nossa pesquisa abrangendo vários pontos: com relação ao material precursor na geração do carvão, qual a melhor variedade da planta, qual a melhor parte da planta se a base, o meio ou o topo; qual a melhor vazão e qual o pH ótimo, sempre na busca de uma melhor eficiência;

Estudo para calcular a saturação do carvão;

Apesar de termos focado o efluente da indústria de petróleo, a pesquisa pode ser estendida a outros efluentes;

Propor uma planta piloto para ser implantada na área industrial de empresa petrolífera para operar em fluxo contínuo.

5.3 Oportunidades de negócios a serem gerados

Com a otimização de todos os parâmetros estudados, existe a possibilidade de se construir um sistema a ser instalado na própria indústria para tratamento de seus efluentes reais.

REFERÊNCIAS

- AHMADUN, F. R. et al. Review of technologies for oil and gas produced water treatment. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 170, n. 2-3, p. 530-551, 2009. ISSN 0304-3894.
- AHMARUZZAMAN, M.; SHARMA, D. K. Adsorption of phenols from wastewater, **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, v. 287, n. 1, p. 14-24, 2005. ISSN 0021-9797.
- ANDRADE, A. M. et al. Produção de papéis artesanais das misturas de aparas com fibras virgens de bambu (*Dendrocalamus giganteus*) e de bagaço de cana-de-açúcar (*Saccharum officinarum*). **Floresta e ambiente**, Seropédica, v. 8, n. 1, p. 143-152, 2001. ISSN 2179-8087. Disponível em: <<http://www.floram.org/files/v8n%C3%BAnico/v8nunicoa18.pdf>>. Acesso em: 30 jan. 2013.
- ANIA, C. O. et al. Removal of naphthalene from aqueous solution on chemically modified activated carbons. **Water Research**, Oxford, v. 41, n. 2, p. 333-340, 2007. ISSN 0043-1354.
- ATKINS, P.; DE PAULA, J. **Físico-química**. Tradução de Edilson Clemente da Silva e outros. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008. v. 2. ISBN 9788521616016.
- BANAT, F. A. et al. Adsorption of phenol by bentonite. **Environmental Pollution**, Barking, v. 107, n. 3, p. 391-398, 2000. ISSN 0013-9327.
- BRANDÃO, P. C. **Avaliação do uso do bagaço de cana como adsorvente para remoção de contaminantes, derivados do petróleo, de efluentes**. 2066. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2006.
- BRILLAS, E.; SAUDELA, R.; CASADO, J. Degradation of 4-chlorophenol by anodic oxidation, electro-fenton, photoelectro-fenton, and peroxi-coagulation processes. **Journal of the Electrochemical Society**, New York, v. 145, n. 3; p. 759-765, 1998. ISSN 0013-4651.
- BRUNS, R. E.; BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. 3. ed. São Paulo. Editora da Unicamp, 2007.
- CASTELLAN, G. W. **Fundamentos de físico-química**. Tradução Cristina Maria Pereira dos Santos e Roberto de Barros Faria. Rio de Janeiro: LTC, 2001. ISBN 8521604890.
- CHEN, G. Electrochemical technologies in wastewater treatment. **Separation and Purification Technology**, v. 38; p. 11-41, 2004. ISSN 1383-5866.

CIOLA, R. **Fundamentos da catálise**. São Paulo: Moderna, 1981.

DABROWSKI, A. et al. Adsorption of phenolic compounds by activated carbon—a critical review. **Chemosphere**, Oxford, v. 58, n. 8, p. 1049–1070, 2005. ISSN 0045-6535.

DANTAS, A. B.; MILITO, C. M.; LUSTOSA, M. C. J. **O uso do bambu na construção do desenvolvimento sustentável**. Maceió: Instituto do Bambu, 2005.

DINÇER, A. R.; GÜNES, Y.; KARAKAYA, N. Coal-based bottom ash (CBBA) waste material as adsorbent for removal of textile dyestuffs from aqueous solution. **Journal of Hazardous Materials**. Amsterdam, v. 141, n. 3, p. 529-535, 2007. ISSN 0304-3894.

DONGGUAN YIMAO FILTER MEDIA LTD, applicants, IPC subclass: B01D , assigned. **This invention claims a bamboo fibre and active carbon filter material**. China, patent CN 202277749 U, 2012 June 20. Disponível em: <<http://ip.com/patfam/en/46223936>>. Acesso em: 30 jan. 2013.

DURSUN, A. Y., KALAYCI, C. S. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on the adsorption of phenol onto chitin. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 123, n. 1-3, p. 151-157, 2005. ISSN 0304-3894.

DURSUN, G., ÇIÇEK, H., DURSUN, A.Y. Adsorption of phenol from aqueous solution by using carbonized beet pulp. **Journal of Hazardous Materials**. Amesterdam, v. 125, n.1-3, p. 175–182, 2005. ISSN 0304-3894.

EBERHART BEITINGER; EBERHART GLASER, inventors; Zublin Aktiengesellschaft assignee. **Adsorption layer**. United States patent US 4678711. 1987 July, 7 1987. Disponível em: <<https://www.google.com.br/patents/US4678771?dq=US4678771&hl=pt-BR&sa=X&ei=9-g3UvDJOtT54AOb5oG4BA&ved=0CDsQ6AEwAA>>. Acesso em: 30 jan. 2013.

EKINS, P.; VANNER, R.; FIREBRACEV, J. A Comparative assessment of options for produced-water management in the North Sea. **Society of Petroleum Engineers**. n. 96332-MS, 2005

ENDEAN, H. J.; SHELTON, R. D. Problemas iniciados por el agua en las operaciones de producción. Houston: **Champion Technologies**, p.114, 1991.

FAN, J.et al. Adsorption of 2,4,6-trichlorophenol from aqueous solution onto activated carbon derived from loosesrife. **Desalination**, Amsterdam, v. 267, n. 2-3, p. 139-146, 2011. ISSN 0011-9164.

FERRO, B. D.; SMITH, M. **Global onshore and offshore water production**. 2007. Disponível em: <<http://www.touchbriefings.com/pdf/2590/Ferro.pdf>>. Acesso em: 29 jan. 2013.

FONSECA, R. M. R.: **A Importância do aproveitamento da água resultante da produção de petróleo**. 1999. 94 f. Monografia (Especialização em Engenharia Sanitária e Ambiental) - Universidade Federal de Sergipe, Aracaju, 1999.

FREIRE, R. S. et al. Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. **Química Nova**, São Paulo, v. 23, n. 4, p. 504-511, 2000. ISSN 0100-4042. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v23/n4/2650.pdf>> . Acesso em: 12 fev. 2013.

GABARDO, I. T. **Caracterização química e toxicológica da água produzida descartada em plataformas de óleo e gás na costa brasileira e seu comportamento dispersivo no mar**. 2007. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2007.

GARCIA, R. L. P. **Reinjeção de água produzida: experiência internacional**. Rio de Janeiro: Petrobrás; Cenpes; DIPLOT/SETRAF, 1985.

GARCÍA, J. E.; GONZÁLEZ, M. M.; NOTARIO, J. S. Phenol adsorption on natural phillipsite. **Reactive Polymers**, v. 21, p. 17-176, 1993. ISSN 0923-1137.

GHAVAMI, K.; MARINHO, A. B. Propriedades físicas e mecânicas do colmo inteiro do bambu da espécie *Guadua angustifolia*. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v.9, n.1, p. 107-114, 2005. ISSN 1807-1929.

HO, Y. S.; McKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, London, v. 34, p. 451-465, 1998. ISSN 0032-9592. Disponível em: <<http://dns2.asia.edu.tw/~ysho/YSHO-English/Publications/PDF/Pro%20Bio34,%20451.pdf>>. Acesso em: 24 mar. 2013.

HUNT, J. M. **Petroleum geochemistry and geology**. 2nd ed. New York: W. H. Freeman, 1995. ISBN 0716724413.

INTERNATIONAL ASSOCIATION OF OIL & GAS PRODUCERS (OGP). **Fate and effects of naturally occurring substances in produced water on marine environment**: report 364. February 2005, 36p, 2005.

KHAN, A. R.; ATAULLAH, R.; AL-HADDAD, A. Equilibrium adsorption studies of some aromatic pollutants from dilute aqueous solutions on activated carbon at different temperatures. **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, v. 194, n. 1, p. 154-165, 1997. ISSN 0021-9797.

KLUG, M. et al. Análise das isotermas de adsorção de Cu (II), Ni (II) e Zn (II) pela N-(3,4-Dihidroxibenil) quitosana empregando o método da regressão não linear. **Química Nova**, São Paulo, v. 21, n. 4, p. 410-413, 1998. ISSN 1678-7064.

LAGERGREN, S.; Zun theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. **Kungliga Svenska Vetenskaps – Akademiens Handlingan.**; v. 24, p.1-39, 1898.

MASAYOSKI ICHIKI; SHIGENORI ONITSUKA; TAKANOBU WATANABE, inventors; Hitachi Zosen Corporation, assignee. **Method of removing NOx by adsorption, NOx adsorbent and apparatus for purifying NOx-containing gas.** United States, patent US 5158582 A.1992 October 27. Disponível em: <http://www.google.com/patents/US5158582>. Acesso em: 29 jan. 2013.

McCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOT, P. **Unit operations of chemical engineering.** 6th ed. São Paulo: McGraw Hill International, 2001.

MONTANHER, S. F. **Utilização da biomassa de bagaço de laranja como material sorvente de íons metálicos presentes em soluções aquosas.** 2009. Tese (Doutorado em Ciências) - Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2009.

NATHANSON, A. J. **Basic environmental technology: water supply waste management and pollution control.** Rio de Janeiro: Prentice Hall do Brasil, 1997.

NOWOTNY, N. et al. Quantification and modeling of the elimination behavior of ecologically problematic wastewater micropollutants by adsorption on powdered and granulated activated carbon. **Environmental Science Technology**, Easton, v. 41, p. 2050-2055, 2007. ISSN 0013-936X.

OLIVARES GÓMEZ, E. **A tecnologia de pirólise no contexto da produção moderna de biocombustíveis:** uma visão perspectiva. Disponível em: http://ambientes.ambientebrasil.com.br/energia/artigos_energia/a_tecnologia_de_pirólise_no_contexto_da_producao_moderna_de_biocombustivies:_uma_visao_perspectiva.html. Acesso em:

OLIVEIRA, D. A. **Biomassa e nutrientes minerais no bambu em função da adubação mineral.** 2007. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo) - Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife, 2007.

OLIVEIRA, R. C. G.; OLIVEIRA, M. C. K. Remoção de contaminantes tóxicos dos efluentes líquidos oriundos da atividade de produção de petróleo no mar. **Boletim Técnico Petrobras**, Rio de Janeiro, v. 43, n. 2, p. 129-136, 2000. ISSN 0006-6117.

PATIN, S. **Environmental impact of the offshore oil and gas industry.** Translated from Russian by Elena Cassio. New York: EcoMonitor, 1999. ISBN 096718360X.

PIGNATELLO, J. J. The measurement and interpretation of sorption and desorption rates for organic compounds in soil media. **Advances in Agronomy**, v. 69, p. 1-73, 2000. ISSN 0065-2113.

POLAT, H.; MOLVA, M.; POLAT, M. Capacity and mechanism of phenol adsorption on lignite. **International Journal of Mineral Processing**, Turkey, v. 79, p. 264-273, 2006. ISSN: 0301-7516.

PRESZNHUK, R. A. O. **Estudo da viabilidade do filtro de carvão de bambu como pós-tratamento em estação de tratamento de esgoto por zona de raízes:** tecnologia ambiental e socialmente adequada. 2004. Dissertação (Mestrado em Tecnologia) - Centro Federal de Educação Tecnológico do Paraná, Curitiba, 2004.

RIBEIRO, A. S. **Carvão de bambu como fonte energética e outras aplicações.** Maceió: Instituto do Bambu; Universidade Federal de Alagoas, 2005.

RIFFEL, D. B. et al. Adsorption of water on grace silica gel 127B at low and high pressure. **Adsorption**, v. 17, n. 6, p. 977-984, 2011. Disponível em < <http://link.springer.com/article/10.1007%2Fs10450-011-9379-6#page-1> >. Acesso em: 12 dez. 2012.

ROOSTAEI, N., TEZEL, F.H. Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption. **Journal of Environmental Management**, London, v. 70, p. 157-164, 2004. ISSN 0301-4797.

RUBIO, J.; RIBEIRO, T. H.; SMITH, R. W. A Dried hydrophobic aquaphyte as na oil filter for oil/water emulsions. **Spill Science & Technology Bulletin**, London, v. 8, n. 5-6, p. 483-489, 2003.

RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption & adsorption process.** New York: J. Wiley, 1984.

SANTOS, E. G.; ALSINA, O. L. S.; SILVA, F. L. H. Desempenho de biomassas na adsorção de hidrocarbonetos leves em efluentes aquosos. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 2, p. 327-331, 2007. ISSN 0100-4042. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/qn/v30n2/16.pdf>. Acesso em: 28 jan. 2012.

SANTOS, A. C. **Desenvolvimento de reatores eletroquímicos para o tratamento de água de produção de petróleo.** 2006. Dissertação (Mestrado em Química e Biotecnologia) - Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2006.

SANTOS, E. G.; ALSINA, O. L. S.; SILVA, F. L. H. Estudo da adsorção de contaminantes orgânicos provenientes da água de extração do petróleo, utilizando biomassas como adsorvente. In: ENCONTRO BRASILEIRO DE ADSORÇÃO, 4., 2003, Rio de Janeiro. **Anais...** Rio de Janeiro, 2003. p. 198-205.

SCHWARZBACH, L. L. C. **Bambus e taquaras:** avaliação e perspectivas de uso sustentável. 2008. Dissertação (Mestrado em Agronomia) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2008.

SILVA NETO, A. C. **Estudo de reatores eletrocoaguladores no tratamento de efluentes da indústria do petróleo.** 2010. Tese (Doutorado em Química e Biotecnologia) – Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2010.

SHINICHIRO YAMADA; HIROSHI IMOTO; HIDETO AZUMA; TADASHI SENOO; KOJI SEKAI; MASAYUKI NAGAMINE; ATSUO OMARU; NAOHIRO SONOBE; JIRO MASUKO; MINORU ISHIKAWA, inventors; Sony Corporation, assignee.

Carbonaceous electrode material for non-aqueous secondary battery. United States patent US 6335122 B1 Disponível em:

<https://www.google.com/patents/US6335122>. Acesso em: 30 jan. 2013.

SKINNER, D. R. **Introduction to petroleum production.** Houston: Gulf, 1981. , v. 1, p. 2. ISBN 0872017672, 9780872017672

SRIVASTAVA, V. C. et al. Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: equilibrium, kinetics and thermodynamics. **Colloids and Surfaces - Part A - Physicochemical and Engineering Aspects**, Amsterdam, v. 272, p. 89-104, 2006. ISSN 0927-7757.

SWAMINATHAN, K.; SOPHIA, A. C.; SANDHYA, S. Removal of Pb(II) from aqueous solution using carbon derived from agricultural wastes. **Process Biochemistry**, London, n. 40, p. 1293-1299, 2005. ISSN 0032-9592.

TAHIR, S. S.; NASEEM, R. Removal of Cr(III) from tannery wastewater by adsorption onto bentonite clay. **Separation Purification Technology**, Islamabad, v. 53, p. 312-321, 2006.

TAN, I. A. W.; AHMAD, A. L.; HAMEED, B. H. Adsorption of basic dye using activated carbon prepared from oil palm shell: batch and fixed bed studies. **Desalination**, Amsterdam, v. 225, p. 13-28, 2008. ISSN 0011-9164.

TONG, Z. et al. Kinetic study on the removal of toxic phenol and chlorophenol from waste water by horseradish peroxidase. **Chemosphere**, Oxford, v. 37, n. 8, p. 1571-1577, 1998. INNS 0045-6535.

TOMAZELLO FILHO, M.; AZZINI, A. Estrutura anatômica, dimensões das fibras e densidade básica de colmos de *Bambusa vulgaris*, Shrad. **Instituto de Pesquisas Florestais – IPEF**, v. 36, p. 43-50, 1987.

UNITED NATIONS POPULATION FUND. **State of world population 2007:** unleashing the potential of urban growth. New York, 2007.

VEGUERIA, S. F. J.; GODOY, J. M.; MIEKELEY, N. Environmental impact studies of barium and radium discharges by produced waters from the "Bacia de Campos" oil-field offshore platforms, Brazil. **Jounal of Environmental Radioactivicity**, v. 62, p. 29-38, 2002. ISSN 0265-931X.

VICTORINO, C. J. A. **Planeta água morrendo de sede:** uma visão analítica na metodologia do uso e abuso dos recursos hídricos. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007. Disponível em: <http://www.pucrs.br/edipucrs/online/planetaagua.pdf>. Acesso em: 29 jan. 2012.

WIKIPÉDIA: a enciclopédia livre. **Sorção**: conceito de sorção. 2013. Disponível em: <http://pt.wikipedia.org/wiki/Sor%C3%A7%C3%A3o>. Acesso em: 23 jan 2013.

APÊNDICES

APÊNDICE A

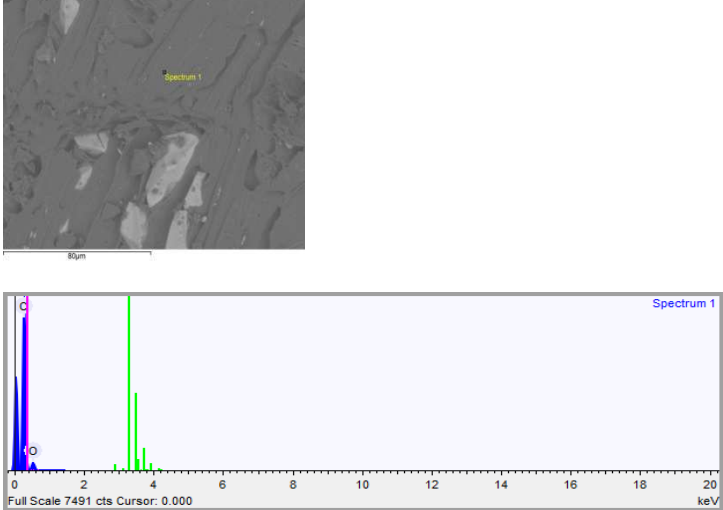
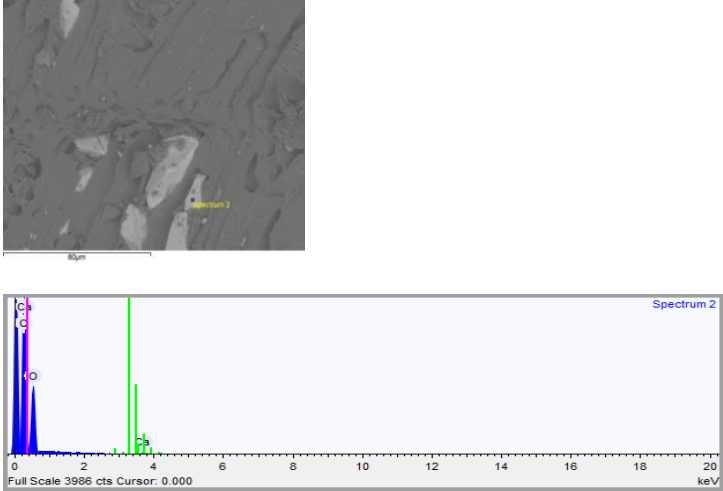
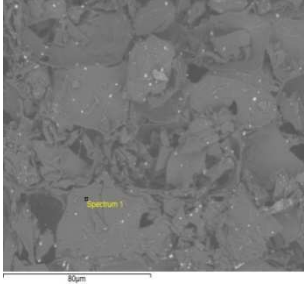
Transferiu-se para cada tubo de DQO 2,5 ml de cada amostra coletada antes e após a passagem através do reator, em cada tempo. Transferiu-se também 2,5 ml de água destilada para a leitura do branco.

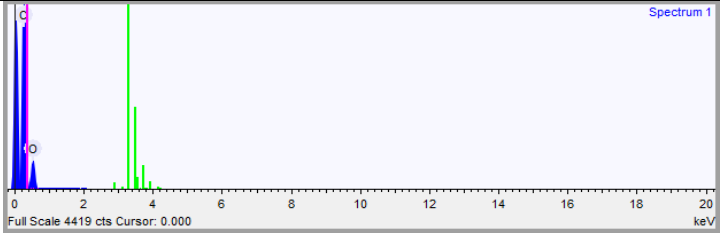
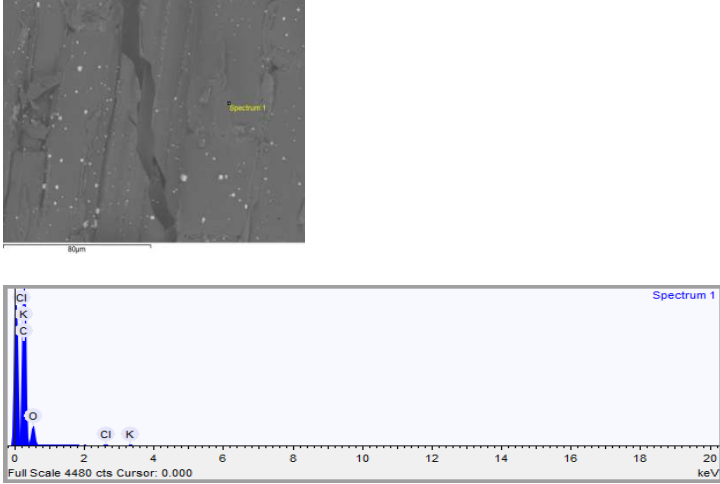
Em seguida foi colocado em cada tubo 1,5 ml de solução digestiva. Por fim, foi adicionado 3,5 ml de solução catalisadora, efetuada agitação, e levados ao aquecimento a 150° C por duas horas.

Após esse tempo, esperou-se a ambientação da temperatura das amostras e efetuou-se a leitura da DQO em um fotolorímetro Aqua Color da Policontrol.

APÊNDICE B - Imagens de microscopia eletrônica de varredura e espectros de dispersão de raios X, com respectivas interpretações de análise elementar.

(continua)

| Amostra | MEV/EDX | Análise elementar |
|------------|--|----------------------------------|
| Madeira 01 |  | C, O |
| Madeira 02 |  | Ca, C, O (CaCO ₃) |
| Bambu 01 |  | C, O |

| | | |
|----------|--|----------------|
| |  | |
| Bambu 02 |  | K, Cl (KCl) |

Fonte: Autor (2012).

Notas: As imagens de MEV revelam indicações de que a área superficial pode ser um elemento diferencial do carvão de bambu para uso em situações que envolvam contato com substrato em solução, passível de absorção e adsorção, justificando sobremaneira seu uso nos estudos subsequentes de remediação de águas.

ANEXO

ANEXO A - Reservas de petróleo provadas no mundo**(continua)**

| País | Petróleo - reservas barris (milhões) | Ano da estimativa |
|------------------------|---|--------------------------|
| Arábia Saudita | 262,600,000,000 | 2011 |
| Venezuela | 211,200,000,000 | 2011 |
| Canadá | 175,200,000,000 | 2012 |
| Irão | 137,000,000,000 | 2012 |
| Iraque | 115,000,000,000 | 2011 |
| Kuwait | 104,000,000,000 | 2011 |
| Emiratos Árabes Unidos | 97,800,000,000 | 2011 |
| Rússia | 60,000,000,000 | 2011 |
| Líbia | 46,420,000,000 | 2011 |
| Nigéria | 37,200,000,000 | 2011 |
| Cazaquistão | 30,000,000,000 | 2011 |
| Catar | 25,380,000,000 | 2011 |
| Estados Unidos | 20,680,000,000 | 2011 |
| China | 14,800,000,000 | 2011 |
| Brasil | 12,860,000,000 | 2011 |
| Argélia | 12,200,000,000 | 2011 |
| México | 10,420,000,000 | 2011 |
| Angola | 9,500,000,000 | 2011 |
| Azerbaijão | 7,000,000,000 | 2011 |
| Equador | 6,510,000,000 | 2011 |
| Malásia | 5,800,000,000 | 2011 |
| Índia | 5,682,000,000 | 2011 |
| Noruega | 5,670,000,000 | 2010 |
| Omã | 5,500,000,000 | 2011 |
| Sudão | 5,000,000,000 | 2011 |
| Egipto | 4,400,000,000 | 2011 |
| Indonésia | 3,990,000,000 | 2011 |
| Austrália | 3,318,000,000 | 2011 |

ANEXO A - Reserva de petróleo provadas no mundo**(continuação)**

| País | Petróleo - reservas barris (milhões) | Ano da estimativa |
|-------------------|---|--------------------------|
| Iémen | 3,000,000,000 | 2011 |
| Reino Unido | 2,858,000,000 | 2011 |
| Argentina | 2,505,000,000 | 2011 |
| Síria | 2,500,000,000 | 2011 |
| Gabão | 2,000,000,000 | 2011 |
| Colômbia | 1,900,000,000 | 2011 |
| Congo-Brazzaville | 1,600,000,000 | 2011 |
| Chade | 1,500,000,000 | 2011 |
| Dinamarca | 1,164,000,000 | 2011 |
| Guiné Equatorial | 1,100,000,000 | 2011 |
| Brunei | 1,100,000,000 | 2011 |
| Uganda | 1,000,000,000 | 2010 |
| Trindade e Tobago | 728,300,000 | 2011 |
| Gana | 660,000,000 | 2011 |
| Roménia | 600,000,000 | 2011 |
| Vietname | 600,000,000 | 2011 |
| Turquemenistão | 600,000,000 | 2011 |
| Usbequistão | 594,000,000 | 2011 |
| Timor Leste | 553,800,000 | 2011 |
| Peru | 532,700,000 | 2011 |
| Itália | 476,500,000 | 2011 |
| Bolívia | 465,000,000 | 2011 |
| Tailândia | 435,000,000 | 2011 |
| Tunísia | 425,000,000 | 2011 |
| Ucrânia | 395,000,000 | 2011 |
| Paquistão | 313,000,000 | 2011 |
| Países Baixos | 310,000,000 | 2011 |
| Alemanha | 276,000,000 | 2011 |

ANEXO A - Reserva de petróleo provadas no mundo

(continuação)

| País | Petróleo - reservas barris (milhões) | Ano da estimativa |
|------------------|---|--------------------------|
| Turquia | 270,400,000 | 2011 |
| Camarões | 200,000,000 | 2011 |
| Albânia | 199,100,000 | 2011 |
| Bielorrússia | 198,000,000 | 2011 |
| Congo-Kinshasa | 180,000,000 | 2011 |
| Chile | 150,000,000 | 2011 |
| Espanha | 150,000,000 | 2011 |
| Filipinas | 138,500,000 | 2011 |
| Barém | 124,600,000 | 2011 |
| Cuba | 124,000,000 | 2011 |
| Nova Zelândia | 112,500,000 | 2011 |
| Mauritânia | 100,000,000 | 2011 |
| Costa do Marfim | 100,000,000 | 2011 |
| Polónia | 96,380,000 | 2010 |
| França | 91,630,000 | 2011 |
| Papua-Nova Guiné | 88,000,000 | 2011 |
| Guatemala | 83,070,000 | 2011 |
| Suriname | 78,900,000 | 2011 |
| Sérvia | 77,500,000 | 2011 |
| Croácia | 66,000,000 | 2011 |
| Áustria | 50,000,000 | 2011 |
| Birmânia | 50,000,000 | 2011 |
| Japão | 44,120,000 | 2011 |
| Quirguizistão | 40,000,000 | 2011 |
| Geórgia | 35,000,000 | 2011 |
| Bangladeche | 28,000,000 | 2011 |
| Hungria | 26,570,000 | 2011 |
| África do Sul | 15,000,000 | 2011 |

ANEXO A - Reservas de petróleo provadas no mundo**(continuação)**

| País | Petróleo - reservas barris (milhões) | Ano da estimativa |
|-----------------|---|--------------------------|
| Bulgária | 15.000,000 | 2011 |
| República Checa | 15,000,000 | 2011 |
| Lituânia | 12,000,000 | 2011 |
| Tajiquistão | 12,000,000 | 2011 |
| Grécia | 10,000,000 | 2011 |
| Eslováquia | 9,000,000 | 2011 |
| Benim | 8,000,000 | 2011 |
| Belize | 6,700,000 | 2011 |
| Taiwan | 2,380,000 | 2011 |
| Israel | 1,940,000 | 2011 |
| Barbados | 1,790,000 | 2011 |
| Jordânia | 1,000,000 | 2011 |
| Marrocos | 680,000 | 2011 |
| Etiópia | 430,000 | 2011 |
| Gâmbia | 0 | 2011 |
| Finlândia | 0 | 2011 |
| Fiji | 0 | 2011 |
| Ilhas Falkland | 0 | 2011 |
| Granada | 0 | 2011 |
| Gronelândia | 0 | 2011 |
| Guiné | 0 | 2011 |
| Guiana | 0 | 2011 |
| Haiti | 0 | 2011 |
| Hong Kong | 0 | 2012 |
| Honduras | 0 | 2011 |
| Cabo Verde | 0 | 2011 |
| Irlanda | 0 | 2011 |
| Estónia | 0 | 2011 |

ANEXO A - Reservas de petróleo provadas no mundo**(continuação)**

| País | Petróleo - reservas barris (milhões) | Ano da Estimativa |
|-------------------------------|---|--------------------------|
| Eritreia | 0 | 2011 |
| Salvador | 0 | 2011 |
| Comores | 0 | 2011 |
| Costa Rica | 0 | 2011 |
| República Centro- Africana | 0 | 2011 |
| Jibuti | 0 | 2011 |
| Domínica | 0 | 2011 |
| República Dominicana | 0 | 2011 |
| Botsuana | 0 | 2011 |
| Bélgica | 0 | 2011 |
| Baamas | 0 | 2011 |
| Bósnia e Herzegovina | 0 | 2011 |
| Arménia | 0 | 2011 |
| Antígua e Barbuda | 0 | 2011 |
| Afeganistão | 0 | 2011 |
| Ilhas Salomão | 0 | 2011 |
| Burúndi | 0 | 2011 |
| Butão | 0 | 2011 |
| Ilhas Caimão | 0 | 2011 |
| Sri Lanca | 0 | 2011 |
| Camboja | 0 | 2011 |
| Maurícia | 0 | 2011 |
| Malta | 0 | 2011 |
| Moçambique | 0 | 2011 |
| Nova Caledónia | 0 | 2011 |
| Níger | 0 | 2011 |
| Vanuatu | 0 | 2011 |
| Nicarágua | 0 | 2011 |

ANEXO A - Reservas de petróleo provadas no mundo**(continuação)**

| País | Petróleo – reservas barris (milhões) | Ano da Estimativa |
|-----------------|---|--------------------------|
| Paraguai | 0 | 2011 |
| Nepal | 0 | 2011 |
| Nauru | 0 | 2011 |
| Senegal | 0 | 2011 |
| Eslovénia | 0 | 2011 |
| Serra Leoa | 0 | 2011 |
| Singapura | 0 | 2011 |
| Somália | 0 | 2011 |
| Porto Rico | 0 | 2011 |
| Ruanda | 0 | 2011 |
| Guiné-Bissau | 0 | 2011 |
| Panamá | 0 | 2010 |
| Portugal | 0 | 2011 |
| Quênia | 0 | 2011 |
| Coreia do Norte | 0 | 2011 |
| Quiribáti | 0 | 2011 |
| Jamaica | 0 | 2011 |
| Islândia | 0 | 2011 |
| Lesoto | 0 | 2011 |
| Luxemburgo | 0 | 2011 |
| Libéria | 0 | 2011 |
| Laos | 0 | 2011 |
| Líbano | 0 | 2011 |
| Letónia | 0 | 2011 |
| Madagáscar | 0 | 2011 |
| Macau | 0 | 2011 |
| Moldávia | 0 | 2011 |
| Mongólia | 0 | 2010 |

ANEXO A - Reservas de petróleo provadas no mundo

conclusão

| País | Petróleo - reservas barris (milhões) | Ano da Estimativa |
|--------------------------|---|--------------------------|
| Malávi | 0 | 2011 |
| Montenegro | 0 | 2011 |
| Macedónia | 0 | 2011 |
| Mali | 0 | 2011 |
| Tonga | 0 | 2010 |
| Togo | 0 | 2010 |
| São Tomé e Príncipe | 0 | 2010 |
| Santa Lúcia | 0 | 2011 |
| São Cristóvão e Neves | 0 | 2011 |
| Seicheles | 0 | 2010 |
| Suíça | 0 | 2011 |
| Suécia | 0 | 2011 |
| Tanzânia | 0 | 2011 |
| São Vicente e Granadinas | 0 | 2011 |
| Burquina Faso | 0 | 2011 |
| Uruguai | 0 | 2009 |
| Namíbia | 0 | 2011 |
| Sara Ocidental | 0 | 2011 |
| Samoa | 0 | 2011 |
| Suazilândia | 0 | 2010 |
| Zâmbia | 0 | 2011 |
| Zimbabué | 0 | 2011 |

Fonte: <<http://www.indexmundi.com/map/?v=97&l=pt>>